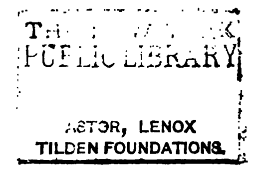

3 3433 06275195 7

PAR
Annales




# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

*SEPTIÈME SÉRIE.*

1901.

# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XXIII.

PARIS,

MASSON ET C$^{IE}$, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

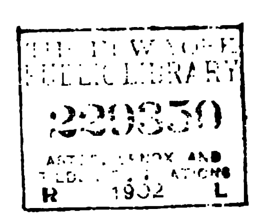
Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1901



# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

---

## SUR LES MÉTAUX ÉGYPTIENS : ÉTUDE SUR UN ÉTUI MÉTALLIQUE ET SES INSCRIPTIONS;

Par M. BERTHELOT.

La présente recherche fait suite aux travaux que j'ai publiés précédemment sur les métaux employés dans l'Égypte antique ([1]). Il s'agit aujourd'hui d'un objet d'art, dont la fabrication soulève des problèmes intéressants pour la technique des arts d'autrefois. En en poursuivant l'étude, j'y ai découvert, associé à l'or et à l'argent, le platine, métal réputé jusqu'ici inconnu de l'antiquité. Cet objet a été soumis à mon examen par M. Benedite, conservateur adjoint des Antiquités égyptiennes du Musée du Louvre.

J'ajoute qu'il n'a été sujet à aucune réparation, ni restauration, condition essentielle pour l'étude technique des objets de l'antiquité. Autrement l'on serait exposé à

---

([1]) *Sur l'or égyptien et sur l'asem ou electrum* (*Introd. à la Chimie des anciens*, p. 62, et *Ann. de Ch. et de Phys.*, 7e série, t. XXI, p. 202; 1900). *Fouilles de Dahchour*, même Recueil, 7e série, t. IV, p. 546; 1895. *Fouilles de Negadah et d'Abydos*, même Recueil, 7e série, t. XII, p. 433; 1897. *Mines du Sinaï*, même Recueil, 7e série, t. XXI, p. 47; 1897. *Ages du cuivre et du bronze* (*La Chimie au moyen âge*, t. I, p. 359, etc.). *Métaux chaldéens* (*La Chimie au moyen âge*, t. I, p. 391). *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. IV, p. 552, 1895; 7e série, t. XI, p. 61; 1897. *Palais de Khorsabad* (*Introd. à la Chim. des anciens*, p. 219).

attribuer à l'ouvrier des siècles passés l'emploi des procédés et des matériaux mis en œuvre par le restaurateur moderne.

Cet objet a été trouvé à Thèbes, probablement à Medinet Habou; il proviendrait d'un sanctuaire des Pallacides d'Ammon. Il paraît avoir séjourné dans le limon du Nil. C'est une œuvre d'un travail très fin et très parfait.

### I. — Renseignements historiques.

D'après M. Benedite, les hiéroglyphes qui couvrent l'étui contiennent une inscription au nom de la reine Shapenapit, fille royale de Piankhi, qui exerçait la fonction de prêtresse et épouse divine d'Ammon, sous le règne de Psammetik Ier, premier roi de la xxvie dynastie, vers la seconde moitié du viie siècle avant notre ère.

Sur le revers, elle fait une offrande aux trois divinités, constituant la triade thébaine : Ammon, Maut son épouse, et Khonsou leur fils, assimilé à Thot.

Les lignes d'étoiles, en haut de l'étui, sont la représentation du ciel.

Le choix de l'or et de l'argent semble dû à des motifs théologiques : l'or répondant au soleil, l'argent à la lune, conformément à la notation astrologique et alchimique (1); l'assimilation des symboles des métaux et des astres que je viens de citer existe déjà dans le Papyrus de Leide (2).

Ces notions précisent l'origine et le caractère historique de l'objet. Je vais maintenant en faire l'étude, au point de vue matériel et technique. A cet effet j'en décrirai d'abord la forme et la disposition générale; j'étudierai ensuite, au point de vue chimique, les métaux, enduits et matières diverses qui constituent cet objet. Enfin, je chercherai à déterminer les procédés employés pour fixer

---

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 49 et 112.

(2) *Introduction à la Chimie des anciens*, p. 25.

et incruster les dessins et caractères hiéroglyphiques, constitués par les lamelles métalliques dont il est couvert : je comparerai les résultats de l'examen direct que j'en ai fait à cet égard avec quelques textes des traités techniques, conservés depuis l'antiquité.

### II. — Description de l'objet.

C'est un étui métallique, de bronze, en forme de parallélépipède creux, constitué par deux moitiés juxtaposées.

Hauteur : $140^{mm}$, partagée également entre les deux moitiés, hautes chacune de $70^{mm}$.

Largeur : $75^{mm}$.

Tranche : $28^{mm}$.

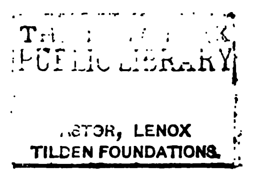
Épaisseur du métal : $3^{mm}$ environ.

Les deux faces antérieure et postérieure sont chacune haute de $140^{mm}$ sur $75^{mm}$ de large.

Sur les quatre autres faces, ou faces de tranche, deux sont hautes de $140^{mm}$, larges de $28^{mm}$ ; deux longues de $75^{mm}$, larges de $28^{mm}$.

Les deux moitiés pareilles qui constituent l'étui portent chacune, au pourtour complet de leur jonction, un cordon saillant de $2^{mm}$ environ et de $2^{mm}$ de hauteur. Elles étaient simplement juxtaposées, sans recouvrement ni enchevêtrement réciproque, de façon à envelopper une tablette d'ivoire intérieure, qui remplissait les deux parties de l'étui. Il ne paraît pas avoir existé de ciment entre ces deux moitiés, ni même d'adhérence proprement dite. Dans leur intervalle, j'ai trouvé seulement un peu de poussière blanche, renfermant du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et une matière argileuse, sans doute provenant des limons du Nil ; avec une faible quantité de plomb, originaire des enduits.

Les deux grandes faces sont recouvertes de dessins et inscriptions, savoir :




# ANNALES

DE

# CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

*SEPTIÈME SÉRIE.*

**1901.**

ron, constitutives des faces dont les dimensions ont été assignées plus haut. Les plaques latérales ont été soudées ou plutôt jointes à chaud avec celles des faces principales et la soudure apparaît nettement sur le fond, dans la moitié inférieure de l'étui principalement.

Vers le centre de chacune des parois latérales des deux moitiés de l'étui, on voit une impression ou point creux, trace sans doute de l'application des instruments de travail, ou bien du moule, dans lequel les plaques auraient été coulées.

Les cordons saillants ont été brisés par place et ont perdu de petits fragments, probablement lors de la séparation violente des deux moitiés.

Du côté gauche (la figure du soleil faisant face à l'examinateur), la rupture était précisée plus fortement par un éclat perdu et une fente longue de $12^{mm}$ environ, située vers le centre de la tranche latérale de la moitié supérieure.

Au-dessous de ce petit éclat on aperçoit, sur la tranche de la moitié inférieure, une tache ellipsoïdale, de $18^{mm}$ sur $8^{mm}$; tache de protoxyde de cuivre, qui se distingue de la partie verdâtre du reste, comme si elle représentait la trace de l'effort exercé autrefois au moment de la rupture violente de l'objet. Les fentes ne se prolongent pas sur la moitié inférieure. Cependant il y avait un commencement d'écartement sur le bord antérieur, entre la plaque large couverte d'inscriptions et le montant latéral anépigraphe. C'est cet écartement que j'ai tâché d'agrandir par la pression d'un ciseau de fer, afin de séparer, s'il était possible, le métal de l'ivoire contenu dans l'étui. Mais la fente agrandie a déterminé une rupture, sans autre perte de matière. Il était indispensable d'opérer ainsi, afin de dégager la surface intérieure du métal : je dirai tout à l'heure les résultats de cet examen.

La surface des quatre faces étroites ne paraît pas avoir

été garnie autrefois d'un enduit; au moins d'un enduit épais, comparable à celui sur lequel sont tracés les dessins et inscriptions. Actuellement cette surface est recouverte d'une patine, épaisse de $1^{mm}$ à $2^{mm}$ par places. Le fond en est brun rougeâtre (protoxyde de cuivre), avec des parties efflorescentes verdâtres, ou même blanchâtres, constituées par des sels cuivriques, tels que l'atakamite (oxychlorure) et des carbonates. Sous ces efflorescences on retrouve d'ailleurs un fond de protoxyde de cuivre.

Ces formations répondent à l'action des eaux saumâtres, ainsi qu'il résulte de mes expériences synthétiques exécutées tant sur le cuivre pur, à l'occasion de mes études relatives aux statuettes chaldéennes de Goudéah (¹), que sur des morceaux de bronze actuel (²). En effet, ces métaux, abandonnés au contact d'une solution étendue de chlorure de sodium, dans un flacon où l'air ne pénètre que lentement, se transforment peu à peu, en produisant à la fois de l'oxychlorure cuivrique et du protoxyde de cuivre.

## IV. — Ivoire.

L'intérieur de l'étui métallique est rempli par une matière solide, dure, blanche, teintée légèrement en vert; sans doute par suite de l'imprégnation d'un composé cuivrique, résultant de l'altération du bronze.

Il n'est guère contestable que cette matière était entièrement blanche à l'origine. D'après sa composition actuelle et ses propriétés, elle représente de l'ivoire, altéré profondément sous les influences simultanées de l'air et d'une eau limoneuse, prolongées pendant des siècles, avec alternatives d'imbibition et de dessiccation lente.

Cette matière est dure, difficile à diviser, et cependant fissurée, avec cassure conchoïdale. Pressée fortement, ou

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. IV, p. 552.

(²) Même Recueil, 7ᵉ série, t. XXII, p. 457; 1901.

frappée avec un ciseau de fer, elle se brise et se détache en fragments irréguliers, qu'il est assez facile de réduire en poudre. Par places, surtout dans les angles et dans la région où l'étui entr'ouvert laissait pénétrer les eaux, la matière a pris une teinte grisâtre, attribuable à la fois à la fixation d'un peu d'argile limoneuse et à un commencement de putréfaction.

Son altération, jointe à celle du bronze, a eu pour effet de la rendre extrêmement adhérente et comme soudée au métal; de telle façon qu'il est devenu impossible de le séparer pour connaître les inscriptions qu'on suppose y avoir été tracées à l'origine. Cette lecture et même la constatation de l'existence de semblables inscriptions étant fort importantes, j'ai cherché à détacher de la masse d'ivoire altéré l'une des faces de l'étui métallique, à l'aide d'un ciseau à froid. Un fragment de métal a été ainsi séparé, à partir d'un angle où il existait déjà une fente profonde. Une couche irrégulière d'ivoire verdi, épaisse de quelques millimètres, y demeurait obstinément adhérente. On s'est efforcé de la détacher par couches successives; mais il a été impossible d'effectuer un isolement exact sur aucun point, ou d'apercevoir aucune trace de dessins ou caractères.

Voici maintenant les résultats de l'examen chimique que j'ai fait de cette matière :

La matière est formée de phosphate de chaux, mêlé de carbonate et associé à une substance organique azotée. Elle est teinte en vert par une petite quantité de bioxyde de cuivre, qui l'imprègne, sans y être répartie uniformément. Cette teinture existe non seulement à la surface, mais dans les parties profondes. Elle est attribuable à la fois à un phosphate cuivrique, de l'ordre des turquoises, qui constituent les mines de cuivre du Sinaï (1), et à un

(1) *Voir* mes *Recherches sur ces mines* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XI, p. 47; 1897).

oxychlorure cuivrique, l'atakamite; il est facile, en effet, d'y constater la présence du chlore, en dose notable.

L'atakamite et le phosphate de cuivre ne préexistaient pas : ils ont été formés par suite de l'altération du cuivre de l'étui, au contact de l'air et des eaux saumâtres, contenant des chlorures alcalins. Lorsqu'on chauffe à feu nu dans un tube la matière, elle émet en abondance de l'eau, douée d'une forte réaction alcaline et manifestant une odeur de corne brûlée, un peu aromatique, comme si l'ivoire avait été associé à l'origine à quelque résine balsamique. La matière ne s'est trouvée par là ni fondue ni agglomérée dans mon essai. En la calcinant ensuite fortement sur une lame de platine, elle laisse une cendre noire et charbonneuse. Quand on se borne à la chauffer vers 100°, la matière primitive n'éprouve aucun ramollissement, ni tendance à s'agglutiner par la pression.

La matière digérée avec l'acide chlorhydrique étendu dégage de l'acide carbonique. Le traitement par les acides en extrait du phosphate de chaux. L'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, notamment par ébullition, la désagrège et la dissout, en laissant un peu de matière gélatineuse insoluble.

Ces divers caractères généraux appartiennent d'ailleurs à l'ivoire naturel réduit en poudre. Mais il existe une grande différence, au point de vue de la proportion de matières organiques azotées. En effet, en opérant avec de l'ivoire pur et normal, nous avons trouvé, sur 100 parties (séchées à 120°) :

Azote .......................... 5,75

Ce qui répond à 32 centièmes d'osséine, matière organique constitutive des os et de l'ivoire.

Avec la matière verte, prise au centre de l'étui, séchée à 120°, on a obtenu

Azote .......................... 1,15

Avec la matière grise des bords, séchée à 120° [1],

| | |
|---|---|
| Azote ........................... | 2,44 |

Il résulte de ces chiffres que la matière grise des bords avait perdu 38 centièmes, soit environ les $\frac{2}{5}$ de son osséine initiale; la matière verte du centre, 80 centièmes ou les $\frac{4}{5}$ environ.

Cette destruction lente de la matière organique des substances osseuses, au cours des siècles, est un phénomène bien connu. Le gonflement qui en est résulté, joint à l'action chimique des parois métalliques, expliquent l'impossibilité où nous nous trouvons maintenant de retirer la tablette d'ivoire de l'étui, où elle avait été placée à l'origine.

### V. — Or et matières formant la figure du soleil.

*Face antérieure : moitié supérieure.* — La *face antérieure* de l'étui est couverte de dessins et caractères couleur d'or. J'en ai examiné d'abord la *partie supérieure,* où se trouvent les yeux solaires, le théorbe au milieu, et les deux signes des Panégyries.

Ces diverses figures sont en métal couleur d'or pâle, à l'exception de quatre petites bandes du manche du théorbe, décrites plns haut. Les figures sont massives, d'une épaisseur et saillie notables et incrustées dans le fond. Pour obtenir une analyse plus complète, je me suis borné à soulever le sourcil de l'œil solaire droit : sa longueur, ou plutôt celle de sa projection horizontale, était de $30^{mm}$, son épaisseur de $1^{mm},08$. Il était incrusté dans un sillon de l'enduit jusqu'à la moitié environ et même un peu plus de cette épaisseur. En en examinant la tranche à la loupe, je me suis aperçu que ce sourcil était constitué par un gros fil d'argent, arrondi à sa face exté-

---

[1] Contenant, avant dessiccation : 3,44 d'eau volatile à 120°.

rieure et recouvert d'une pellicule d'or sur cette face seulement. De là son ton jaune pâle, la couleur de l'argent perçant à travers la feuille d'or. La pellicule d'or est collée sur l'argent, à l'aide d'une matière agglutinante noire, dont les bavures sont visibles à la loupe. La nature de l'argent a été établie par sa dissolution dans l'acide azotique pur, suivie de sa précipitation à l'état de chlorure, etc. Peu de plomb, une trace de cuivre.

Il est probable que les contours des yeux solaires, le théorbe et les signes des Panégyries sont également constitués par de l'argent recouvert d'or. Mais il aurait fallu, pour s'en assurer, altérer les objets trop profondément.

L'inscription hiéroglyphique située au-dessous est, au contraire, constituée par de l'or à peu près pur, ainsi qu'il sera dit en parlant de la seconde moitié de l'étui. La longueur des filets encadrants est réglée par les dimensions de l'étui (*voir* plus haut); la largeur de ces filets est de $0^{mm},55$; leur épaisseur voisine de $0^{mm},23$; le tout mesuré avec un palmer (vis micrométrique).

J'ai fait une étude spéciale de l'œil solaire. Le contour paraît, comme le sourcil, constitué par de l'argent recouvert d'or.

Le blanc de l'œil offre une structure inverse : la blancheur est due à une feuille d'argent extrêmement mince, fixée sur une couche d'or rouge, dur et d'épaisseur sensible. On s'en est assuré en déposant sur un point une gouttelette très fine d'acide azotique, qui a dissous aussitôt l'argent. On a enlevé ensuite cette goutte par capillarité et l'on y a vérifié l'existence de l'argent, sans cuivre ni plomb. L'excès d'acide resté sur l'œil étant enlevé ensuite par un lavage local et séché avec un peu de papier buvard, il est resté un fond d'or rouge, inattaquable par l'acide azotique.

Quant à la pupille, elle offre une teinte d'un noir bleuâtre, constitué par de l'outremer. Je m'en suis assuré,

en en prélevant quelques grains à l'aide d'une pointe d'acier et les plaçant sous le microscope. La couleur bleue est ainsi manifeste, ainsi que la décoloration progressive de la matière par l'acide chlorhydrique fort.

Au centre du signe des Panégyries, et autour de la croix jaune qui le constitue, le fond est aussi noir bleuâtre et j'ai vérifié qu'il était teinté de même par de l'outremer.

*Face antérieure : moitié inférieure.* — Venons à la *moitié inférieure* de la face antérieure dorée de l'étui. Elle est couverte de caractères hiéroglyphiques, distribués en cinq bandes, entourées elles-mêmes par six filets.

J'ai détaché le filet supérieur : ses dimensions sont très régulières. La longueur est définie par la largeur de l'étui ($75^{mm}$). La largeur est exactement $0^{mm},55$. Cette largeur, parfaitement uniforme, est la même pour tous les filets d'or et d'argent que j'ai pu mesurer ; ce qui montre la précision avec laquelle ces dessins ont été exécutés.

L'épaisseur en est également à peu près uniforme : $0^{mm},215$ à $0^{mm},23$ pour les filets d'or ; $0^{mm},265$ pour les filets d'argent. Ces épaisseurs sont sensiblement les mêmes pour les divers caractères et signes des inscriptions hiéroglyphiques, détachés dans le cours de mes investigations. Cependant, parmi les caractères d'argent, on a observé jusqu'à $0^{mm},33$.

Il résulte de ces comparaisons que les caractères, signes et filets ont été découpés dans des feuillets de métal, or et argent, d'épaisseur à peu près uniforme pour chaque espèce de métal ; l'épaisseur des feuilles d'or ($0^{mm},20$ à $0^{mm},23$) étant moindre que celle des feuilles d'argent ($0^{mm},265$ à $0^{mm},33$).

Enfin les petites parcelles angulaires qui recouvrent les cordons sont constituées par de l'or allié avec un peu d'argent, que l'acide azotique n'attaque pas ; tandis que l'eau régale dissout l'or, en laissant du chlorure d'argent insoluble.

De même tous les filets et caractères d'or sont inattaquables par l'acide azotique, même bouillant ; mais ils sont attaqués par l'eau régale. Celle-ci dissout l'or. Tous contiennent de l'argent en faible dose.

Quand l'argent est en proportion notable, il reste du chlorure d'argent insoluble. S'il y en a peu, ce chlorure peut demeurer dissous à la faveur de l'excès d'acide chlorhydrique. L'addition d'eau en excès le précipite.

Rappelons ici que les alliages d'or et d'argent ne sont attaquables par l'acide azotique que si l'or forme moins du quart du poids. Dans ce cas d'ailleurs, l'argent se dissout seul ; l'or restant sous forme d'une poudre rougeâtre qui devient brillante sous le pilon.

Dans mes essais je n'ai pas cherché à doser exactement les proportions relatives des deux métaux, étant dans l'obligation d'opérer sur de très petites quantités de matière, afin de respecter les inscriptions et dessins.

*Face postérieure : moitié supérieure.* — Au revers de l'étui toutes les figures et inscriptions sont blanches et couleur d'argent, par opposition à l'endroit, couleur d'or.

En haut figurent les étoiles à cinq branches en forme de X avec une branche verticale partant de l'entrecroisement, branche qui a disparu dans quelques étoiles. Elles sont au nombre de 13, au lieu de 15 sur la face opposée.

J'ai détaché l'une de ces étoiles : épaisseur du métal $0^{m},265$. Elle est constituée par de l'argent renfermant un peu d'or.

*Face postérieure : moitié inférieure.* — Caractères hiéroglyphiques et filets couleur d'argent.

Un caractère détaché a été traité par l'acide azotique ; c'est de l'argent contenant une petite quantité d'or, comme l'étoile d'en haut. Il est probable que cet argent provenait d'un minerai aurifère — ce qui est un indice d'origine — plutôt que d'un alliage artificiel. Il y a une trace de cuivre, et une petite quantité de plomb.

## VI. — Platine métallique.

Il ne reste plus à parler que d'un métal particulier, à couleur d'argent, le platine, élément d'un fragment linéaire détaché des tableaux précédents. Je l'avais pris d'abord pour de l'argent à cause de sa couleur, mais ses caractères chimiques sont bien différents.

C'est aussi un métal battu, de dimensions comparables aux autres filets et caractères, soit 4 à $5^{mm}$ en longueur, $0^{mm},55$ en largeur; $0^{mm},23$ (après un traitement à l'eau régale) en épaisseur. Je crois devoir donner le détail des opérations auxquelles il a été soumis, afin de ne laisser aucun doute.

Cette lamelle a été traitée d'abord par l'acide azotique bouillant, sans être aucunement attaquée. Surpris, j'ajoutai à l'acide deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré, de façon à obtenir de l'eau régale et je portai le tout à l'ébullition. Dans ces conditions, l'or pur et les alliages d'argent et d'or sont rapidement détruits. Une légère attaque se produisit; mais la lamelle ne diminua guère, même en maintenant le tube au bain-marie, à 100°, pendant près d'une heure : conditions où des objets de platine de même épaisseur seraient dissous, comme il est facile de le vérifier. L'eau régale dissout en effet, en petite quantité, du chlorure de platine jaune, dont le mélange avec une solution de chlorure de potassium fournit sous le microscope des grains rouges cristallins. Mais ce métal avait résisté, à la façon de certains minerais de platine, riches en iridium et autres corps congénères.

Après un nouveau traitement semblable, la lamelle de ce métal, d'une résistance chimique exceptionnelle, fut chauffée au rouge vif, sur la lampe d'émailleur, pendant dix minutes, dans un petit creuset de porcelaine, en ajoutant de l'azotate de potassium; lequel se décomposa avec

vivacité. La lamelle fut très notablement attaquée. Cependant une grande partie résista encore, sans manifester aucune fusion, tout en reprenant un vif éclat argentin, qu'elle avait en partie perdu. Le mélange d'alcali et d'azotite, demeuré dans le creuset, avait pris une teinte verdâtre (iridium ?). L'attaque avait été notable; car l'épaisseur de la lamelle, à la suite de ce traitement, s'est trouvée réduite à $0^{mm},06$. Ses bords étaient devenus irréguliers et comme déchiquetés. Après lavages à l'eau, nouvelle ébullition avec l'eau régale, nouvelle attaque, encore incomplète, le métal ayant perdu son poli et se trouvant recouvert d'un enduit rugueux et gris jaunâtre. La solution chlorhydronitrique contenait du platine et un peu d'or (vérifié par la formation du pourpre de Cassius).

La portion du métal inattaqué a repris son éclat sous le pilon dans un mortier d'agate; mais il en restait trop peu pour pousser plus loin.

Si j'ai cru devoir donner le détail un peu minutieux de ces observations, c'est afin de bien préciser la résistance singulière aux réactifs d'une lamelle métallique, dont le poids initial ne dépassait pas 5 à 6 milligrammes. Cette résistance surpasse non seulement celle de l'or, mais celle du platine pur. Elle accuse l'existence d'un alliage complexe, renfermant plusieurs des métaux de la mine de platine, sans préjudice d'un peu d'or d'ailleurs. Elle a été préparée, sans doute, avec un minerai natif, d'alluvion, rare et exceptionnel, susceptible d'être rencontré en même temps que l'or natif, comme le savent les minéralogistes. Il aura peut-être été confondu avec l'argent par les anciens Égyptiens, car il a été réduit en feuilles régulières au marteau, comme ils avaient coutume de faire pour les pépites d'or qui l'accompagnaient. C'est ce que semblent prouver les dimensions et la régularité de la lamelle présente, dimensions et formes comparables à celles des autres lamelles d'or et d'argent de notre inscription.

Il est douteux que les opérateurs aient mis à part et soumis à des traitements spéciaux un minerai dont ils n'auraient pas remarqué le caractère exceptionnel. S'ils en avaient rencontré fréquemment des échantillons, ils les auraient sans doute distingués, en raison de l'infusibilité et de l'inaltérabilité du métal, comparé à l'argent. Il y a là une énigme, qui sera éclaircie seulement le jour où des échantillons de ce genre, avec affectation hiératique ou artistique spéciale, auront été rencontrés parmi les métaux égyptiens.

Pour savoir si les dessins et inscriptions de l'étui en renfermaient plusieurs échantillons, il eût été nécessaire d'en traiter et dissoudre une grande partie : ce qui aurait exigé le sacrifice d'un objet archéologique précieux. J'avais pensé un instant aux étoiles métalliques, existant au sommet de l'objet (et qui figurent le ciel) ; mais celle que j'ai détachée s'est trouvée simplement constituée par de l'argent.

Je ne crois pas que le platine ait été observé jusqu'ici parmi les métaux provenant de l'Égypte, ni même de l'antiquité. On n'en a signalé d'ailleurs ni dans l'Afrique, ni dans l'Arabie : ses minerais un peu abondants appartiennent à de tout autres régions, à l'Oural et à la Sibérie notamment. Mais on l'a reconnu dans des alluvions aurifères et stannifères en Irlande, en Bretagne, dans le Rhin, en Laponie, en Transylvanie, etc. Il y en avait probablement des échantillons dans les alluvions de la Nubie, ou des régions supérieures des vallées du Nil et de ses affluents.

### VII. — Enduits et procédés d'incrustation.

Les dessins et caractères hiéroglyphiques sont fixés et incrustés sur les deux faces de l'étui : l'étude des procédés d'incrustation présente un certain intérêt.

Les auteurs anciens distinguaient les ciselures en relief

ou ἀνάγλυφα, qui ne pouvaient être enlevées, et les incrustations, susceptibles d'être détachées : *crustae aut emblemata detrahuntur* (Cicéron) ; et encore *crustis aureis illigatus.*

Mais l'incrustation elle-même peut être pratiquée de plusieurs manières :

Tantôt, l'insertion du dessin ou de la figure se fait directement dans le fond métallique (ou dans le verre, la pâte céramique, l'ivoire, le bois, etc.) creusé à cet effet; l'application ayant lieu avec le concours d'un ciment, émail, ou encollage convenable, à chaud ou à froid;

Tantôt au contraire le fond a été recouvert d'abord d'un enduit adhérent (*ceramentum, pigmentum, inceratio, linitus, oblitus, circumlitus*, etc.), sur lequel on a fixé ensuite les incrustations.

Je citerai plus loin quelques textes des alchimistes grecs et du *Liber sacerdotum*, où il est question de ces enduits. Mais il convient d'abord d'examiner directement ceux de l'étui actuel. Les incrustations y sont de deux espèces :

Les unes en relief et en saillie sur le fond; ce sont les figures des yeux solaires, du théorbe, du signe des Panégyries;

Les autres sont lisses, constituant avec le fond un plan uniformément poli ; ce sont les dessins de l'offrande et les inscriptions hiéroglyphiques.

Examinons d'abord les enduits, avant de discuter les procédés mêmes d'incrustation. Les enduits existent seulement sur les deux grandes faces de l'étui ; les quatre tranches n'ayant d'autre enduit que la production accidentelle de la patine décrite plus haut. Peut-être y existait-il à l'origine un vernis, mais il a disparu.

Je traiterai successivement des questions suivantes :

*Enduit fondamental ;*

*Vernis superficiels ;*

*Applications locales, sous les incrustations ;*

*Infiltrations et imprégnations générales, consécutives et accidentelles.*

*Enduit fondamental.* — Lorsqu'on enlève les filets, dessins et caractères, on reconnaît que le fond mis à nu n'est presque jamais constitué par le métal, mais par une matière noirâtre et durcie, formant un fond général. Elle est assez dure pour qu'une pointe de fer n'y trace facilement, ni raie, ni sillon. Elle est très adhérente au métal de l'étui et ne peut en être détachée, à l'aide d'un ciseau d'acier, qu'à l'état pulvérulent. Cependant elle n'est ni fragile, ni cassante, ni tendant à s'écailler ; on n'y aperçoit aucune trace d'éclatement conchoïdal, à la façon de ceux de la cire à cacheter.

J'en ai prélevé un échantillon sur la bande terminale anépigraphe, en bas, au-dessous du filet. L'épaisseur de l'enduit est voisine d'un demi-millimètre. La poudre ainsi obtenue, chauffée dans un tube fermé par un bout, émet une matière organique volatile, à odeur de graisse brûlée (acroléine), sans mélange apparent de résine. Sa teinte noire disparaît par là et il reste une substance rougeâtre, qui fond, au moins en partie, à une température inférieure à celle de la fusion du verre. C'est un mélange d'oxyde de plomb (litharge), qui prédomine, avec de l'oxyde d'étain et quelque dose d'oxyde de cuivre.

L'enduit non chauffé, bouilli avec de l'acide azotique, se dissout en majeure partie, et se décolore ; ce qui montre qu'il ne contient guère de charbon proprement dit ; le tout sans fournir l'odeur des résines nitrées. L'acide chlorhydrique y développe une effervescence lente (carbonate de plomb) et il dissout un sulfate. En même temps, il se dégage un peu d'hydrogène sulfuré, indice d'un sulfure métallique ; probablement de sulfure de plomb ou de cuivre. Ni chaux en proportion sensible, ni charbon. Traces de fer. Il y a une trace de chlore, sans doute sous forme d'oxychlorure cuivrique. L'enduit a été traité par l'acide chlorhydrique, celui-ci étendu d'eau, puis le tout

agité avec de l'éther. Ce dernier véhicule, filtré et évaporé, laisse un peu de matière grasse, exempte de soufre libre, de chaux (traces seulement) et de sel de plomb soluble, tel que l'oléate ou oxyoléate de plomb. Ce résidu, traité par l'acide chlorhydrique, se dissout : il ne noircit pas par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque y détermine un précipité gélatineux redissous dans l'acide acétique. La solution ne contient pas de phosphate (action du molybdate d'ammoniaque), mais de l'alumine. Cette dernière a été redissoute par l'acide chlorhydrique, ce qui montre qu'elle provient d'une argile qui n'a pas été calcinée. Elle dérive de quelque sel gras d'alumine, enlevé par l'éther.

Ces caractères répondent à un mélange initial d'oxyde de plomb et d'une huile siccative, ou savon, avec une certaine dose d'oxyde de cuivre et d'étain. Ce mélange était noirci par du sulfure de plomb, de cuivre, ou autres sulfures métalliques en petite quantité. Il a dû être appliqué à chaud à l'origine, de façon à déterminer l'adhérence du métal ; à la façon des mastics au minium que l'on emploie aujourd'hui pour assembler les métaux. Sous l'influence du temps et de la chaleur, le corps gras s'est saponifié : il a formé un emplâtre qui a durci graduellement. Plus tard, il s'est oxydé peu à peu et il a presque complètement disparu finalement (¹). Il s'est formé en même temps un peu d'oxychlorure et de carbonate de cuivre, dont la nuance verdâtre apparaît par places.

En définitive, ce que l'on constate aujourd'hui ce sont les produits qui ont subsisté, c'est-à-dire résisté à la suite des altérations prolongées pendant des siècles de séjour dans le limon du Nil ; les substances ayant subi les actions alternatives ou simultanées de l'air et de l'eau, contenant de l'argile en suspension et des sels dissous.

---

(¹) *Voir* mes recherches à cet égard *sur l'oxydation séculaire des corps gras* (*Ann. de Ch. et de Phys.* 7ᵉ série, t. XII, p. 445 ; 1897).

Les conclusions sont subordonnées à cette probabilité de permanence. Sur l'enduit noir formant fond, on avait appliqué à l'origine un vernis. Le vernis est surtout visible dans la moitié supérieure, là où se trouvent les yeux solaires, qui forment saillies; il a été enlevé par places. On en discerne très nettement la nature et le caractère, en déposant des gouttelettes d'acide azotique froid : l'une sur le vernis, qui n'est pas attaqué; l'autre sur le fond mis à nu par le cours des temps, et qui s'attaque aussitôt, avec production d'une liqueur verte renfermant un sel de cuivre.

Les dessins argentés du revers laissent également apercevoir le fond et le vernis, quoique avec moins de certitude.

Il convient encore de distinguer les taches rougeâtres d'oxyde cuivreux, qui apparaissent lorsqu'on enlève les caractères hiéroglyphiques d'or ou d'argent. Ces taches semblent accuser un saupoudrage initial avec l'oxyde cuivreux, exécuté au moment et sur le point où l'opérateur allait déposer ces caractères. Peut-être cependant résultent-elles d'une différence de réaction entre l'enduit, selon qu'il était exposé directement à l'action de l'air ou des liquides, ou bien protégé par les caractères et lignes métalliques. Enfin les infiltrations, résultant du séjour prolongé de l'étui dans les limons du Nil, ont déterminé la formation de carbonate et d'oxychlorure verdâtres, qui apparaissent sur plusieurs points, spécialement au contour des dessins et hiéroglyphes. J'y ai constaté nommément la présence du chlore.

*Procédés d'incrustation.* — Il s'agit maintenant d'examiner quels procédés ont été mis en œuvre pour incruster les dessins et caractères sur le fond qui vient d'être défini.

Je rappellerai d'abord qu'il s'agit d'incrustation, et non de simple application par superposition. En effet, chaque filet, chaque figure, chaque hiéroglyphe enlevé laisse apparaître un sillon, ou une cavité plus ou moins profonde.

Dans le cas des yeux solaires et objets en saillie sur la face correspondante, ce sillon traverse la totalité de l'enduit, jusqu'à une profondeur de $0^{mm},5$ et davantage et il arrive jusqu'au métal, qui n'a cependant pas été entaillé, ni même rayé. Toutefois pour les filets, dessins, étoiles et caractères moins épais, le sillon ou cavité demeure compris tout entier dans l'épaisseur de l'enduit qui apparaît au fond. La surface générale, qui comprend l'enduit et les caractères, est parfaitement plane. Il en résulte que les cavités creusées ont une profondeur voisine de $0^{mm},33$ pour les objets d'argent, tels que les hiéroglyphes, et de $0^{mm},22$ pour les objets d'or, tels que les hiéroglyphes en forme d'oiseau, dont j'ai mesuré l'épaisseur exacte avec le palmer pour les deux métaux.

La surface laissée libre par l'enlèvement de ces objets est rougeâtre, en raison de la présence de l'oxyde cuivreux, comme il a été dit plus haut. Cet oxyde demeure d'ailleurs adhérent à la fois sur l'enduit et sur la face inférieure des objets métalliques qui y étaient incrustés. On observe aussi un double sillon rougeâtre, à la droite et à la gauche du manche vertical du théorbe, dernière trace de l'incrustation de cet objet pratiquée à chaud.

Autour des dessins et caractères hiéroglyphiques apparaît un cerné blanc verdâtre ; trace de composés cuivriques effleuris, carbonate (effervescence par les acides) et oxychlorure, résultant de l'altération lente de l'oxyde et du sulfure de cuivre, contenus dans l'enduit général. Cette altération est attestée également par la présence des sulfates.

Les artifices employés pour effectuer ces incrustations peuvent être reconstitués par un examen attentif, à l'aide de la loupe et du microscope, des filets et cavités. Les filets notamment ont été déposés sur une matière ramollie par la chaleur, ainsi que le montrent la régularité de l'empreinte et l'existence très nette de bulles d'air, ayant laissé

des lacunes aplaties sous le filet. Les choses se sont passées comme lors de l'apposition d'un cachet sur une surface de cire ramollie. Cependant ce ramollissement était certainement moindre que celui d'une cire à cacheter; l'enduit étant plutôt pâteux, à la façon d'un mélange emplastique de minium et de corps gras. Le mélange constitutif de l'enduit ayant été appliqué d'abord sur le métal de l'étui, lorsqu'il était encore mou, l'artiste y a déposé les caractères, filets ou dessins et il les a enfoncés par l'application d'un fer chaud, ou d'un plan probablement métallique, qui a déterminé l'existence d'une surface plane régulière, sur laquelle les objets ont été enfoncés plus ou moins profondément, en restant d'ailleurs dans certains cas en saillie. C'est ainsi sans doute que les yeux solaires, le théorbe et les signes des Panégyries ont été fixés sur la moitié haute de la surface antérieure de l'étui.

Quant aux autres parties, on pourrait encore admettre que les filets et caractères qui les recouvrent ont été posés après refroidissement de l'enduit initial, puis enfoncés, en posant sur le tout un fer ou une plaque de métal fortement chauffé, de façon à faire pénétrer les caractères métalliques dans l'enduit ramolli par la chaleur. L'uniformité de surface de la région où se trouvent les inscriptions, implique ce mode d'application. En tous cas les surfaces ont été régularisées et polies d'une façon uniforme après coup par les procédés usités dans l'antiquité, tels que l'emploi d'une dent d'ours ou de sanglier, d'un ongle de bête (*onichino*), ou bien d'une coquille [1], ou bien encore de l'oxyde de fer (hématite), sanguine ou rouge d'Angleterre [2]. Aujourd'hui, la matière grasse ayant en grande partie disparu, il faut une température plus élevée pour

---

[1] Pline, *H. N.*, t. XIII, § 25; papyrus de Leide, n° 28 (*Introduction à l'Étude de la Chimie des anciens*, p. 41).

[2] *Lixa cum Emathito, Liber sacerdotum*, n°s 201 et 203. — *Histoire de la Chimie au moyen âge*, t. I, p. 227.

réaliser ce ramollissement, ainsi que je l'ai dit plus haut.

Tels sont les résultats de l'examen des inscriptions et dessins de l'étui, dans leur état présent. Il ne me reste plus qu'à comparer ces résultats avec les textes antiques qui se rapportent à la technique des fabrications de ce genre.

Ces textes sont malheureusement peu nombreux. Ce n'est pas que l'on n'en rencontre d'analogues dans le Papyrus de Leide, chez les alchimistes grecs, et dans leurs traductions syriaques, ainsi que dans les ouvrages latins traduits du grec qui nous ont été conservés, et parmi les recettes d'arts et métiers, inscrites dans la *Mappae clavicula,* dans le *Liber sacerdotum* et dans divers manuscrits du XIII[e] siècle, recettes que j'ai relevées et publiées (*Histoire de la Chimie au moyen âge*, t. I; *Transmission de la Science antique*). On y lit notamment des articles nombreux sur l'écriture en lettres d'or et en lettres d'argent. Mais il ne s'agit guère dans ces articles que de la fabrication d'encres, constituées par de l'or (ou de l'argent) en poudre fine, en feuilles minces, ou délayés dans du mercure; le tout mélangé avec diverses colles ou substances agglutinantes. Les enduits généraux et les procédés d'incrustation proprement dits n'y figurent point. Cependant voici les quelques indications que j'ai relevées. Dans un traité de Zosime, dont nous possédons seulement une traduction syriaque ([1]), on lit :

« Il faut savoir comment se faisait le traitement des enduits et de l'incération.... Cette recette capitale était la principale pour les anciens et elle était tenue cachée. »

Mais les articles qui suivent cet énoncé général fournissent peu de lumière sur la composition des enduits.

C'est dans le *Liber sacerdotum* ([2]) que j'ai trouvé les indications les plus précises. J'ai publié ce petit traité dans mon *Histoire de la Chimie au moyen âge;* il contient

([1]) *Histoire de la Chimie*, t. II, *Alchimie syriaque*, p. 223.

([2]) *Histoire de la Chimie au moyen âge*, t. I, p. 197 et p. 215.

une suite de recettes techniques, traduites en latin d'après un texte arabe, celui-ci étant d'ailleurs traduit à l'origine en grec ; ce qui est conforme aux traditions dont l'alchimie syriaque nous offre l'exemple le plus certain. Voici deux recettes d'enduits analogues au nôtre que j'y lis :

*Recette* n° 48. — Calcuce cumenon (¹) unciam I, saponis olei. sol. III, calcitarii sol. I ; ista commisce, primum terens calcuce cumenon, utiliter ad pulverem, et calcitarim semotim, et commisce cum sapone et aqua, quantum necesse fuerit ad ipsum grisobolion. Si autem hec cum superioribus admisces, mirabile erit.

C'est-à-dire :

« Cuivre brûlé (oxyde cuivreux mêlé de soufre) une once, savon d'huile trois livres ; vert-de-gris une livre, mélangez le tout ; en broyant d'abord le cuivre brûlé à l'état de poudre, et le vert-de-gris séparément. Mélangez avec du savon et de l'eau, autant qu'il sera nécessaire pour l'opération de l'enduit (²). En opérant le mélange avec les matières indiquées plus haut, on aura un produit merveilleux. »

Dans cet article il n'est pas question des incrustations. Mais elles sont mentionnées dans l'article suivant :

*Recette* n° 146. — Sapo cum aqua distemperetur et cum spatula diu in manum deducatur. Postea parum pulveris eris usti tercio cocti admisceatur et cum eadem spatula, quo usque formam unguenti recipiat, agitetur. Postea per pannum colletur, et eidem colato boracem in aquam bene bullitam et lardum ferro liquaefactum admisce et cum eadem spatula fortiter commove et opus inunge ; in subtiliori vero opero comburitur et cum aqua in qua borax bulierit, distemperatur, et cum penna inungatur.

Eramina, aurum et argentum conflando miscentur et

(¹) Χαλκὸς κεκαύμενος.
(²) Grisobolion, c'est-à-dire Χρισοβόλιον.

in tenuissimas laminas producitur, et per minuta frusta operi superponitur.

« Le savon est délayé dans l'eau et étalé longuement sur la main, avec une spatule; puis mélangez-le avec de la poudre de cuivre brûlé, trois fois chauffé, et remuez avec la même spatule, jusqu'à ce que le tout ait pris l'état d'onguent. Ensuite passez à travers un linge, ajoutez-y un sel alcalin, dissous dans de l'eau en ébullition, avec du lard liquéfié au contact d'un fer chaud. Remuez énergiquement avec la même spatule et oignez l'ouvrage. Pour un travail plus délicat, on brûle le cuivre, on le délaie avec l'eau dans laquelle on fait bouillir le sel alcalin (et le corps gras ?) et l'on oint avec une plume. »

» Les cuivres ([1]), l'or et l'argent sont alliés par fusion ignée, étendus en lames très minces, et leurs petits fragments sont placés sur l'ouvrage. »

On lit encore dans le *Liber diversarum arcium*, ms. de la Bibliothèque de l'École de Médecine de Montpellier ([2]) :

De auro et argento in ligno imponendo. — On découpe une feuille d'or ou d'argent avec des ciseaux, on la dépose sur une couche de blanc d'œuf. On sèche. On polit : « cum dente vel ematite frica ».

De même une formule, p. 791 : De auro aplacato imponendo.

Un peu plus loin l'auteur décrit la fixation sur papier des images d'oiseaux ou analogues, par des artifices qui rappellent la *décalcomanie*.

En somme, les détails donnés par le *Liber sacerdotum* sont conformes aux observations constatées dans la présente étude sur les objets et métaux égyptiens soumis à

---

([1]) Bronzes et alliages divers.

([2]) Livre II, Chap. VI, p. 788. Catalogue des ms. des Bibliothèques publiques des départements, 1re édition, t. I, 1849.

mon examen. Le tout atteste un art très raffiné et qui avait atteint une rare perfection d'exécution.

## OBSERVATIONS RELATIVES A L'ACTION DES SELS CUIVREUX SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE ET SUR L'OXYDE DE CARBONE;

Par M. BERTHELOT.

On sait que le chlorure cuivreux et divers autres sels cuivreux, en solution acide, alcaline ou saline (dans K Cl, par exemple), absorbe un certain nombre de gaz, l'oxyde de carbone et les carbures non saturés en particulier; j'ai obtenu ainsi la combinaison cristallisée de l'oxyde de carbone, étudié les composés formés par l'acétylène, etc.

Voici quelques nouvelles observations, qui précisent la formation de ces combinaisons et révèlent l'existence d'actions ultérieures, jusqu'ici ignorées.

Définissons d'abord la dissolution employée. C'est une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique. 10^cc^ pèsent 13^gr^,373 et renferment

| | | | Rapports atomiques. | |
|---|---|---|---|---|
| Cu = 1,576 | c'est-à-dire | Cu Cl = 2,457... | 2,48 | 1 |
| Cl = 3,888 | » | » ... | » | » |
| (H répondant à H Cl) = 0,085 | | H Cl = 3,092... | 8,48 | 3,42 |
| Eau = 7,824 | | $H^2O$ = 7,824... | 0,435 | 17,5 |

Soit la formule empirique

$$CuCl + 3,42HCl + 17,5H^2O$$

*Oxyde de carbone.* — Un volume déterminé ($4^{cc},0$) de la liqueur précédente ayant été introduit dans une éprouvette graduée de $50^{cc}$, sur le mercure, on y a fait

arriver, par parties successives, un volume exactement connu d'oxyde de carbone, à la température de 6°,6 et sous la pression de $0^{m},772$. On agitait à mesure.

L'absorption est d'abord rapide, et lorsque $103^{cc}$ de gaz ont été absorbés, le composé cristallisé commence à se séparer. L'absorption immédiate continue jusqu'à $144^{cc}$, soit pour $1^{vol}$ de liqueur : $44^{vol}$ de gaz.

Le lendemain elle s'élevait $195^{cc}$, soit $49^{vol}$ de gaz, et elle demeurait sensiblement stationnaire. En effet, au bout de 8 jours la pression étant $0^{m},770$ et la température 5°, l'absorption était seulement de $197^{cc}$.

La température s'étant élevée 10 jours après (19 jours en tout), à 15° et la pression ayant baissé à $0^{m},748$, une partie du gaz dissous ou combiné s'est redégagé ; l'absorption s'étant réduite à $44^{vol}$.

On conclut de ces données que :

$1^{lit}$ de de la dissolution a absorbé au maximum $61^{gr}$ d'oxyde de carbone, ce qui répond à près de 50 fois environ son volume.

Cette absorption s'était réduite, vers 15°, à $40^{vol}$ ($50^{gr}$ d'après un calcul rigoureux. Elle comprend d'ailleurs une portion du composé cristallisé, et une portion dissoute.

L'absorption maximum a lieu suivant les rapports

$$CuCl + 0,87\,CO,$$

c'est-à-dire qu'elle tend vers le composé formé à molécules égales

$$CuCl + CO,$$

lequel exigerait une absorption de $55^{vol},3$ (gaz réduit).

Tandis que le corps cristallisé que j'avais précédemment analysé se rapprochait de la formule

$$2\,CuCl + CO + H^2O.$$

Il semble donc qu'il y ait deux composés définis, formés en proportion multiple.

Si le composé $CuCl + CO$ se séparait entièrement à l'état cristallisé, suivant les rapports observés, 0,87 $(CO + CuCl)$: il ne serait resté en dissolution chlorhydrique que la huitième partie environ du chlorure cuivreux initial.

La séparation des cristaux, dans les conditions où j'opérais, a commencé à 6° et $0^{m},772$ et lorsque le rapport entre l'oxyde de carbone et le chlorure cuivreux était sensiblement celui de $2\,CuCl + CO$.

En tout cas, on voit qu'il s'agit de composés dissociables par les variations de température et de pression. Aussi l'emploi du chlorure cuivreux pour doser l'oxyde de carbone dans un mélange gazeux est-il subordonné à ces variations. En moyenne, d'après mes observations, on peut admettre comme indications approximatives qu'un volume gazeux renfermant une certaine dose $\frac{1}{n}$ d'oxyde de carbone, étant mis en présence d'un volume de chlorure cuivreux en solution acide, tel qu'après agitation les deux volumes finaux de gaz et de liqueur soient égaux, l'oxyde de carbone se partage entre le dissolvant, qui en a pris les $\frac{20}{21\,n}$ environ, et l'atmosphère gazeuse qui en retient $\frac{1}{21\,n}$. Si le rapport final des deux volumes est différent, on pourra prendre une idée de la répartition de l'oxyde de carbone (sinon une mesure absolue) en appliquant la loi de Dalton au coefficient précédent. Dans tous les cas, il sera nécessaire de faire un second traitement par le chlorure cuivreux et de tenir compte de l'oxyde de carbone restant, lorsque l'on brûlera les gaz réduits dans l'eudiomètre.

*Acétylène :* $C^2H^2$. — L'acétylène est absorbé par le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique (même liqueur que ci-dessus), mais en proportion beaucoup moindre que l'oxyde de carbone. En opérant à 6° et $0^{m},772$, l'absorption immédiate, rapportée à $1^{vol}$ de

liqueur, s'est élevée à $14^{vol},4$, avec cristallisation partielle.

Deux jours après, le volume disparu montait à $19^{vol}$; soit les $\frac{2}{5}$ seulement de la valeur observée avec l'oxyde de carbone dans les mêmes conditions. Elle est restée stationnaire pendant une semaine. Puis la température s'étant élevée à $+15^{\circ}$ et la pression ayant diminué à $0^{m},743$, on a trouvé que le $19^{e}$ jour depuis le début, la quantité dissoute ou combinée n'était plus que de $11^{vol}$ pour $1^{vol}$ liquide; soit le quart de la dose observée avec l'oxyde de carbone.

Une partie du composé cristallisé dérivé de l'acétylène avait alors disparu. Le composé était probablement un chlorhydrate de cuprosacétyle, analysé par M. Chavasitelon et répondant à la formule $C^2HCu^2Cl.HCl$

$$C^2H^2 + 2CuCl = C^2HCu^2Cl.HCl.$$

Sa formation tendrait à appauvrir la liqueur en chlorure cuivreux, sans y faire varier la dose initiale d'acide chlorhydrique.

L'absorption maxima observée plus haut répondrait, tout calcul fait, aux rapports de poids bruts

$$CuCl + 0,337.C^2H^2,$$

c'est-à-dire

$$3CuCl + C^2H^2.$$

L'absorption minima observée à la fin répondrait, d'autre part, à

$$5CuCl + C^2H^2.$$

Ces variations montrent qu'il s'agit ici, comme avec l'oxyde de carbone, d'un composé dissociable, avec phénomènes d'équilibre.

*Éthylène* : $C^2H^4$. — Même solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. A $6^{\circ},6$ et $0^{m},772$, absorption immédiate de $6^{vol},6$ par 1 volume de liqueur. Le lendemain elle atteignait 8 volumes.

Huit jours après le début : ($t = 5^{\circ}$; $H = 0^{m},770$) : $9^{vol},6$.

Au 19$^e$ jour, la température s'étant relevée à 15°, et la pression étant tombée à 0$^m$,743, la quantité dissoute a diminué jusqu'à 6$^{vol}$,3. Observons que ce dernier volume gazeux, réduit par le calcul aux conditions initiales, répond seulement à 5$^{vol}$,4. Il y a donc une diminution de solubilité qui a traduit l'influence simultanée de l'élévation de la température et de l'abaissement de la pression.

L'absorption maxima, tout calculé, répondait aux rapports de poids bruts

$$CuCl + 0,17\,C^2H^4,$$

l'absorption minima observée à 0,09 $C^2H^4$ environ.

*Propylène :* $C^3H^6$. — Même solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

A 6°,6 et 0$^m$,772, absorption immédiate : 2 volumes pour 1 volume de liqueur;

2 jours après, 2$^{vol}$,8.

Après 8 jours, 3$^{vol}$,6 ($t = 7°$, $H = 0^m,747$).

Le 19$^e$ jour depuis l'origine, 3$^{vol}$,4; chiffre notablement supérieur à l'absorption initiale. Cependant l'absorption du propylène continue peu à peu. Elle est calculée ci-dessous pour le gaz réduit à 0° et 0$^m$,760.

| | | vol |
|---|---|---|
| Au 33$^e$ jour elle s'élevait à | ......... | 6,2 |
| Au 38$^e$ | » ......... | 7,8 |
| Au 45$^e$ | » ......... | 10,0 |
| Au 50$^e$ | » ......... | 10,8 |
| Au 63$^e$ | » ......... | 14,6 |

la température avait varié de 5° à 15°, et la pression de 0$^m$,772 à 0$^m$,743 dans le cours de ces expériences.

A l'époque de la dernière mesure, les rapports entre le chlorure cuivreux étaient voisins du suivant :

$$CuCl + 0,25\,C^3H^6.$$

L'absorption était d'ailleurs loin d'avoir atteint son terme et continuait à s'effectuer lentement.

Il y a là évidemment une réaction spéciale, distincte de

la simple formation d'un composé de propylène et de chlorure cuivreux dissociable par une élévation de température ou diminution de pression, comme celui de l'oxyde de carbone, par exemple.

Ce qui se forme, en effet, c'est un composé éthéré, plus dense que la liqueur, doué d'une odeur piquante et désagréable. Ce n'est pas l'éther propylchlorhydrique libre; car le gaz restant ne contient pas de vapeur chlorée en dose notable; contrairement à ce qui devrait arriver pour un éther aussi volatil. Le mercure semble attaqué.

Je n'ai pas observé plus haut de composé analogue avec l'éthylène : mais peut-être un tel composé prendrait-il naissance au bout d'un temps plus long; comme il arrive pour l'éther isopropylchlorhydrique, lequel se forme par la synthèse du carbure et de l'hydracide gazeux, beaucoup plus rapidement que l'éther éthylchlorhydrique.

*Triméthylène :* $C^3H^6$. — Même solution de chlorure cuivreux. A $6^\circ,6$ et $0^m,772$, la solution cuivreuse absorbe à peine de triméthylène; la moitié de son volume environ $0^{vol},5$; 2 jours après : $0^{vol},7$.

Mais, circonstance remarquable, l'absorption se poursuit lentement et d'une façon continue :

| | | | vol |
|---|---|---|---|
| Après | 9 | jours depuis l'origine.. | 3,6 (à $4^\circ,5$; $0^m,764$) |
| Après | 16 | » ................ | 4,2 |
| Après | 19 | » ................ | 5,1 |
| Après | 33 | » ................ | 8,2 |
| Au | 38e | jour................ | 10,4 |
| Au | 45e | » ................ | 13,2 |
| Au | 50e | » ................ | 14,7 |
| Au | 63e | » ................ | 20,1 |

Chiffre voisin de $CuCl + 0,33\,C^3H^6$

L'absorption est progressive, ainsi qu'avec le propylène, et les valeurs mêmes sont voisines, mais toutes un peu plus fortes par le triméthylène.

Le gaz absorbé ne subsiste pas non plus dans la liqueur

à l'état simplement dissous. De même qu'avec le propylène, il est changé en un composé complexe, analogue à un éther chlorhydrique, uni au chlorure cuivreux, doué d'une odeur spéciale et irritante et plus dense que la liqueur.

J'ajouterai que la liqueur traitée par l'eau, ou soumise à l'ébullition, soit dans le cas du propylène, soit dans le cas du triméthylène, ne dégage aucun gaz.

J'ai observé que, au cours de cette absorption, le triméthylène, en même temps qu'il se dissout en partie, se change en partie en propylène au contact du chlorure cuivreux. En effet, au bout de 16 jours, la moitié du gaz mis en expérience n'étant pas encore absorbée, on l'a séparée du liquide et l'on a constaté que cette portion renfermait maintenant 60 pour 100 de son volume de propylène.

Une nouvelle dose de triméthylène ayant été alors introduite dans l'éprouvette, pour continuer l'action, de telle sorte qu'un tiers se trouve absorbée 17 jours plus tard, le gaz subsistant contenait cette fois 35 centièmes de propylène.

Une semblable transformation du triméthylène en propylène n'est pas attribuable à l'action du temps. En effet, j'ai constaté que le triméthylène, conservé pendant 7 années, demeure à peu près inaltéré; c'est-à-dire que la proportion éliminable par une action immédiate de brome est restée la même.

Ainsi le chlorure cuivreux en solution acide transforme dès la température ordinaire le triméthylène en propylène, comme le font à chaud certains autres chlorures métalliques.

En définitive, l'action du chlorure cuivreux acide sur ces deux carbures n'aboutit pas, comme avec l'oxyde de carbone, à la formation d'un composé cuivreux, dissociable par élévation de température, ou diminution de pression; mais elle donne lieu à la formation lente et progressive

d'un composé éthéré particulier. Il est probable qu'il en serait de même pour d'autres carbures d'hydrogène, appartenant ou non à la même serie.

## SUR LA SYNTHÈSE TOTALE DE L'ACÉTYLPROPYLÈNE ET DES CARBURES TERPILÉNIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Dans le cours de mes recherches sur la combinaison directe des carbures d'hydrogène les uns avec les autres, j'ai étudié la réaction de l'acétylène sur l'éthylène et la formation d'un acétyléthylène [1], par la réunion des deux gaz à volumes égaux

$$C^2H^2 + C^2H^4 = C^4H^6.$$

J'ai signalé depuis, en quelques lignes, la combinaison analogue du propylène avec l'acétylène

$$C^2H^2 + C^3H^6 = C^5H^8.$$

C'est cette combinaison sur laquelle je me propose de revenir aujourd'hui, en raison de l'intérêt qu'elle présente pour la synthèse des carbures terpiléniques, et plus généralement des carbures représentés par la formule $C^{10}H^{16}$, dont l'importance est si grande dans les végétaux. Ces derniers carbures, en effet, ainsi que les carbures de l'ordre du copahuvène $C^{15}H^{24}$, du colophène et du métatérébenthène $C^{20}H^{32}$ sont des polymères (dimères, trimères, tétramères, etc.) des carbures monomères de la

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. IX, p. 466; 1869. — *Voir* aussi les expériences ultérieures de M. Prunier sur ce carbure. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 17; 1879.

formule $C^5H^8$ (1). Le terpilène en particulier a été obtenu par M. Bouchardat (2), conformément à ces idées, par la condensation d'un carbure (valérylène) $C^5H^8$ dérivé de l'amylène.

Réciproquement le térébenthène, le camphène et leur hydrure $C^{10}H^{20}$, leurs monochlorhydrate $C^{10}H^{16}.HCl$ et dichlorhydrate $C^{10}H^{16}.2HCl$, le bornéol $C^{10}H^{18}O$, le camphre $C^{10}H^6O$, etc., soumis à l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée, reproduisent, à une température de 280°, de l'hydrure d'amyle (ou pentane) $C^5H^{12}$, d'après mes expériences (3).

La synthèse de l'acétylpropylène permet de remonter plus haut dans cette genèse, c'est-à-dire de l'accomplir à partir de carbures formés eux-mêmes, par la combinaison élémentaire du carbone et de l'hydrogène.

On opère la combinaison du propylène avec l'acétylène par la même méthode que celle de l'éthylène, mais dans des conditions encore plus ménagées. La réaction s'effectue en exécutant le mélange des deux gaz, à volumes égaux, dans une cloche courbe sur le mercure. On bouche la cloche, de façon à opérer à volume constant. La partie inférieure est immergée dans le mercure, afin de prévenir toute perte ou rentrée de gaz. La cloche est enveloppée d'une double toile métallique et la flamme du gaz répartie, de façon à obtenir un chauffage aussi régulier que possible. On ne doit pas atteindre la température rouge, mais se maintenir autant que possible au voisinage de 500°.

Au bout de quelque temps, on voit apparaître un liquide

---

(1) *Voir* mon *Traité de Chimie organique*, 1re édit., p. 127; 1872. — 2e édit., t. I, p. 171. — *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI; 1868. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. V, p. 136; 1885.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 654; 1878.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 16, 98, 187; janvier 1869. — En chauffant le térébenthène au rouge MM. Hlasivetz (1868) et Tilden (1885) ont obtenu un carbure $C^5H^8$ (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. V, p. 122).

presque incolore, qui se condense dans les parties froides, à la surface du mercure laissé dans la courbure basse et presque verticale de la cloche.

L'expérience ayant duré une heure, on éteint, on laisse refroidir. En observant ces conditions, il ne se dépose pas de carbone, mais seulement une petite quantité de matière goudronneuse, dans les régions supérieures de la cloche.

Après refroidissement, on transvase le gaz restant, toujours sur la cuve à mercure; on le mesure exactement : ce qui indique la contraction, puis on l'analyse, comme il va être dit.

D'autre part, on introduit dans la cloche remplie de mercure, par l'effet de ce transvasement, un volume d'air exactement mesuré : ainsi, par exemple, un tiers du volume initial des gaz avant le chauffage. Le carbure très volatil, condensé sur les parois de la cloche, se vaporise dans cette atmosphère. On transvase le tout dans une éprouvette graduée et on le mesure : l'accroissement de volume indique la proportion du carbure volatilisé dans l'atmosphère intérieure. On le soumet ensuite à une analyse eudiométrique.

Il reste encore dans la cloche un peu de carbure liquide, distinct du précédent et n'ayant qu'une faible tension de vapeur; ce que l'on vérifie en introduisant dans cette cloche un nouveau volume d'air mesuré : le volume en varie à peine cette fois. Après ces deux épreuves, le poids du liquide peu volatil resté adhérent aux parois de la cloche est trop minime pour se prêter à une analyse. Je me suis borné à traiter ce corps par l'acide nitrique fumant, lequel n'a pas amené une formation appréciable de nitrobenzine, mais seulement celle de dérivés nitrés, de l'ordre de ceux que fournissent les carbures terpiléniques.

Cette réaction prouve que l'acétylène disparu ne s'est pas polymérisé pour son propre compte à l'état de benzine, mais qu'il est entré dans des combinaisons spéciales.

Dans le cas où le mélange gazeux aurait été chauffé plus fortement, par exemple porté au rouge sombre, la réaction est plus rapide; mais la benzine apparaît au sein des liquides condensés.

Venons maintenant à l'analyse des gaz, en commençant par le carbure liquide gazéifié dans une atmosphère d'air.

I. Son volume s'élevait aux 9 centièmes de celui de l'air employé. Sans tarder, ni laisser le carbure exposé à une oxydation lente, on ajoute à cet air un certain volume d'oxygène, par exemple sept à huit fois le volume du carbure gazeux, quantité qui, jointe à l'oxygène déjà contenu dans l'air, constitue un excès du carburant, exactement mesuré d'ailleurs. On introduit ce mélange dans un eudiomètre et on le fait détonner. On mesure la contraction, le volume d'acide carbonique absorbable par une goutte de potasse concentrée; puis, comme contrôle, on détermine le volume de l'oxygène excédant.

| | |
|---|---|
| Cette analyse eudiométrique par combustion a fourni, pour 10 volumes du gaz combustible........................ | 52 volumes d'acide carbonique. |
| La diminution totale (c'est-à-dire le carbure disparu et l'oxygène consommé) s'élevait à .................... | 78 volumes. |

Ces rapports conduisent à la formule $C^5H^8$, laquelle exigerait 50 volumes d'acide carbonique et 80 volumes de diminution totale.

Cette formule répond à une combinaison du propylène et de l'acétylène à volumes gazeux égaux; soit l'acétylpropylène :

$$C^3H^6 + C^2H^2 = C^5H^8.$$

C'est celle d'un dérivé penténique ou amylénique, par perte d'hydrogène

$$C^5H^{10} - H^2 = C^5H^8;$$

elle répond à plusieurs isomères; j'y reviendrai tout à l'heure.

Ce carbure pourrait être préparé en quantités plus considérables, mais d'une façon moins nette, en faisant passer, à travers un tube en porcelaine chauffé avec ménagement, un mélange des deux gaz générateurs employés en proportion plus grande; c'est-à-dire par le procédé employé par M. Prunier pour l'acétyléthylène, l'un des isomères du crotonylène.

La formation de l'acétypropylène, pas plus que celle de l'acétyléthylène, dans les conditions ménagées que j'ai décrites, n'est point accompagnée par celle de la benzine, ou d'autres polymères de l'acétylène, en proportion sensible.

II. Revenons maintenant à l'étude des gaz demeurés dans la cloche courbe, afin de définir complètement la réaction. Dans ce qui suit, tous les volumes gazeux sont, comme d'ordinaire, réduits par le calcul à la même température et pression et ramenés à une unité commune, 100 volumes. On avait pris d'abord

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Acétylène : $C^2H^2$............. | 50 volumes | 100 |
| | Propylène : $C^3H^6$............. | 50 volumes | |
| | Après chauffage, on a retrouvé............. | | 63,9 |
| (1) | Contraction................................ | | 36,1 |
| (2) | Une partie du mélange a été traitée par du chlorure de cuivre ammoniacal, en proportions successives, de façon à absorber exactement, c'est-à-dire sans excès notable du réactif, l'acétylène, soit.................. | | 23,0 |
| (3) | Le gaz résiduel (purifié d'ammoniaque) a été traité par une *petite quantité* d'acide sulfurique bouilli; ce qui absorbe à la fois le propylène restant et la vapeur d'acétylpropylène, soit............................ | | 32,0 |
| (4) | Le gaz résiduel s'élevait à.................. | | 8,9 |

D'autre part, on a soumis à l'analyse, par combustion

eudiométrique, le mélange gazeux initial (après chauffage bien entendu) et le gaz résiduel (après réaction du chlorure cuivreux ammoniacal et de l'acide sulfurique concentré).

III. Gaz résiduel, 10 volumes, ont fourni

| | |
|---|---|
| Acide carbonique .................. | $10^{vol},5$ |
| La diminution totale étant de ....... | 31 volumes. |

Ces rapports sont sensiblement ceux du formène $CH^4$ ; soit

| | | |
|---|---|---|
| Gaz.............................. | 10 | volumes. |
| $CO^2$............................. | 10 | — |
| Diminution totale................ | 30 | — |

Ce résidu est donc constitué par du formène, ou par un mélange équivalent de carbures forméniques et d'hydrogène

$$\frac{1}{n}[C^nH^{2n+2}+(n-1)H^2]\ (^1).$$

IV. Soit enfin l'analyse eudiométrique du mélange gazeux, obtenu immédiatement après chauffage : elle a fourni pour

| | | |
|---|---|---|
| Mélange.......................... | 10 | volumes. |
| Acide carbonique.................. | 27 | — |
| La diminution totale étant.......... | 48 | — |

Ces valeurs permettent de contrôler les résultats obtenus dans l'analyse par absorption (II), en y joignant, bien entendu, ceux de l'analyse (I) de la vapeur $C^6H^8$, et

(1) Par exemple,

$$\tfrac{1}{3}(C^3H^8+2H^2) \quad \text{ou} \quad \tfrac{1}{2}(C^2H^6+H^2),$$

ou bien encore

$$\tfrac{1}{6}(C^3H^8+2H^2)+\tfrac{1}{4}(C^2H^6+H^2),$$

ces divers mélanges fournissant les mêmes résultats à l'analyse eudiométrique.

ceux de l'analyse du résidu gazeux non absorbable par le chlorure cuivreux et l'acide sulfurique (III). Tout calcul fait, on trouve pour 100 volumes gaz initial :

Gaz après réaction : $63^{vol},9$

| | |
|---|---|
| $C^2H^2$ inaltéré ........................ | 23 |
| $C^3H^6$ inaltéré........................ | 23 |
| $C^5H^8$ gazéifié........................ | 9 |
| $CH^4$ final............................ | 8,9 |

L'acétylène disparu n'ayant fourni ni benzine, ni polymètres propres, nous admettrons qu'il a réagi à volumes égaux sur le propylène : ce qui porte le propylène inaltéré à 23 volumes. Ce nombre, retranché des 32 volumes absorbés par l'acide sulfurique, indique 9 volumes pour $C^5H^8$ gazéifié. Dès lors $CH^4$ final (ou le mélange équivalent) répondrait à 8,9 d'après la contraction ([1]). Ainsi, il a disparu

$C^2H^2$... 27, $C^3H^6$... 27 } qui répondraient à $C^5H^8$, tant gazeux que liquide.

Une fraction 8,9 ayant été changée en formène et carbone, il reste les deux tiers 18,1, transformés en acétylpropylène et polymères.

Or ces rapports concordent avec l'analyse eudiométrique (IV), car ils donnent pour

| | |
|---|---|
| Gaz combustible ................ | 10 volumes. |
| Acide carbonique ............... | $26^{vol},7$ |
| Diminution totale............... | $47^{vol},3$ |

C'est donc la vérification des données admises.

Bref, la moitié environ du carbure volatil $C^5H^8$ a été

---

([1]) Ceci revient à admettre que $CH^4$ résulte à la fois de $C^2H^2$ et $C^3H^6$, d'après une équation telle que

$$C^2H^2 + C^3H^6 = 2CH^4 + 3C ;$$

hypothèse qui trouve son contrôle dans l'analyse eudiométrique du mélange gazeux résultant de la réaction IV.

isolée réellement sous forme gazeuse, dans le cours des analyses : une autre portion ayant été changée, sans doute, en polymère $C^{10}H^{16}$, retrouvé sous la forme de carbure moins volatil. En outre, une fraction des gaz initiaux, un sixième environ, a éprouvé une destruction plus avancée, qui se traduit par l'apparition du formène (ou des carbures équivalents).

La moitié environ de l'acétylène et du propylène n'avait encore subi aucune réaction, quand j'ai mis fin à mon expérience; soit en raison du temps nécessaire pour l'accomplissement de la combinaison des carbures d'hydrogène, soit à cause des phénomènes d'équilibre réversible qui accompagnent celle-ci : équilibre établi par mes recherches sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène entre eux et avec l'hydrogène.

Voici deux autres expériences analogues, effectuées à une température un peu plus élevée, mais de durée beaucoup plus courte (dix minutes), dans le but de comparer les réactions que l'acétylène exerce sur le propylène et sur son isomère, le triméthylène, les conditions des expériences étant rendues aussi semblables que possible.

| | $50^{v} C^2H^2 + 50^{v} C^3H^6$ propylène. | $50^{v} C^2H^2 + 50^{v} C^3H^6$ triméthylène. |
|---|---|---|
| Contraction.................. | $19^{v}$ | $18^{v}$ |
| $C^2H^2$ restant.................. | 34 | 33 |
| $C^3H^6$ restant.................. | 34 | 33 |
| $C^5H^8$ gazeux.................. | 8 | 10 |
| $CH^4$ ou équivalent............ | 5 | 6 |
| | 81 | 82 |

On voit que les deux carbures isomères se sont comportés sensiblement de la même façon; probablement parce que le triméthylène se changerait d'abord en propylène, avant d'entrer en combinaison. Ce changement a lieu, en effet, d'après mes expériences [1], sous la seule

[1] Ce Recueil, 7e série, t. XX, p. 40; 1900.

influence d'une température voisine du rouge sombre.

La réaction n'avait d'ailleurs atteint que la moitié du degré d'avancement réalisé dans la première expérience : ce qui résulte à la fois d'une température plus élevée et d'une vitesse initiale plus grande avec les corps purs, la formation des produits de la réaction amenant un ralentissement progressif.

J'ai fait quelques expériences dans le même ordre d'idées avec d'autres carbures d'hydrogène ; je vais les résumer brièvement.

1. En opérant avec un mélange à volumes égaux d'*allylène* et d'*éthylène,* $C^3H^4 + C^2H^4$, mélange équivalent à celui d'acétylène et de propylène, on observe également une réaction, mais plus lente qu'avec le précédent. Il se condense encore un liquide dans la partie froide de la cloche ; il n'y a d'ailleurs ni charbon, ni goudron dans la partie chauffée, du moins lorsqu'on se maintient avec soin au-dessous du rouge. La contraction s'élevait à 29 centièmes.

| | |
|---|---|
| $C^3H^4$ restant (par CuCl ammoniacal)..... | 32 |
| $C^2H^4$ restant (par Br)..................... | 30 |
| $C^5H^8$ (?) par $SO^4H^2$....................... | 4 |
| Gaz restant.............................. | 5 |

Le carbure volatil, demeuré sous forme liquide dans la cloche, ne s'est volatilisé dans l'air qu'en proportion trop faible pour comporter une analyse eudiométrique rigoureuse : ce qui n'a pas permis d'en préciser la formule. C'était probablement un *allyléthylène,* isomère avec l'acétylpropylène. Il était mêlé en majeure partie avec un carbure (polymère?) doué d'une tension beaucoup plus faible.

2. Le mélange d'*allylène* et d'*acétylène*, à volumes égaux,

$$C^3H^4 + C^2H^2,$$

chauffé de même, a réagi, au contraire, beaucoup plus

vite et moins régulièrement. Au bout d'une demi-heure la contraction s'élevait à 60 centièmes. Il s'est formé en abondance des goudrons noirs et épais, presque fixes, et un liquide riche en benzine : ce qui montre que l'altération de l'acétylène a marché plus vite que celle de l'allylène. Peut-être parce que le carbure condensé résultant d'abord de la combinaison, tel que $C^5H^6$, se serait aussitôt changé en polymères, décomposables par la chaleur avec régénération de benzine : la prompte apparition des goudrons semble favorable à cette dernière conjecture.

3. Par opposition, un mélange de *propylène* et d'*éthylène*, $C^3H^6 + C^2H^4$, à volumes égaux, chauffé de même pendant une heure et demie, réagit à peine. La contraction a été trouvé seulement de 10 centièmes. Le gaz restant était formé principalement, d'après les réactions successives de l'acide sulfurique et du brome, de propylène et d'éthylène, à volumes égaux. Il s'était condensé une trace de liquide, dont la vaporisation a accru seulement de 1,5 centième le volume de l'air ajouté dans la cloche, après évacuation des gaz; proportion trop faible pour permettre une analyse eudiométrique. Ces résultats montrent la stabilité relative de l'éthylène et du propylène.

---

Il résulte de ces observations que l'acétylène et le propylène s'unissent à volumes égaux, de façon à constituer un carbure complexe $C^3H^8$, obtenu ainsi par synthèse totale, comme ses générateurs.

L'allylène et l'éthylène réagissent également, probablement avec formation d'un carbure isomère.

La théorie indique, d'ailleurs, l'existence d'un certain nombre de carbures de la même formule et c'est à la polymérisation de ces carbures, et, sans doute, aussi à leurs combinaisons réciproques, qu'il paraît nécessaire de recourir pour expliquer les isoméries des carbures cam-

phéniques et terpiléniques, et pour réaliser la synthèse totale de ces carbures et de leurs dérivés. J'ai effectué précédemment la synthèse de l'alcool campholique (bornéol) et celle du camphre ordinaire, au moyen des camphènes; dès lors, tout est ramené au problème de la synthèse totale de ces derniers carbures.

## RELATIONS ÉLECTROCHIMIQUES DES ÉTATS ALLOTROPIQUES DES MÉTAUX ET DE L'ARGENT EN PARTICULIER;

PAR M. BERTHELOT.

L'étude des états allotropiques de l'argent, signalés dans mes dernières Communications à l'Académie ([1]), m'a conduit à examiner leurs relations électrochimiques. En raison de la nécessité de certains travaux, traduits par des dégagements de chaleur sensibles, pour passer d'un état à l'autre, la théorie indique la possibilité de développer entre eux un courant électrique. Pour m'en assurer, j'ai employé le procédé connu, qui consiste à former avec le métal, pris sous deux de ses états, des électrodes, immergés dans une solution d'azotate d'argent au dixième, à une température constante. La communication entre les électrodes était établie par des fils d'argent pur et un galvanomètre d'Arsonval très sensible.

J'ai vérifié d'abord qu'en opposant l'un à l'autre : soit deux fils d'argent pur, soit un fil d'argent et de l'argent pur, battu en feuilles minces, il ne se développe absolument aucun courant. Cela fait, j'ai opposé à l'argent en feuilles

([1]) *Ann. de Chim. et Phys.*, 7ᵉ série, t. XXII, p. 307; 1901, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XX, p. 307; 1901.

(argent amorphe), opérant chaque fois dans un vase distinct, les quatre états allotropiques du même métal définis par mes recherches : argent modifié par l'action de l'oxygène, vers 550°; argent précipité par le cuivre, non chauffé; le même chauffé ensuite; argent cristallisé.

J'ai observé dans tous les cas la production immédiate d'un courant; l'argent battu en feuilles, jouant le rôle positif vis-à-vis des autres variétés. Ce qui est conforme au signe thermique des chaleurs de transformation, cet argent en feuilles étant celui qui possède la plus forte chaleur d'oxydation. Ainsi l'opposition de deux états différents du même métal donne naissance à une petite pile.

Cependant le courant ainsi développé ne reste pas constant. Après une première impulsion assez énergique, la déviation baisse rapidement en moins d'une minute, jusqu'à une valeur presque fixe. Puis cette valeur diminue plus lentement, peu à peu et, au bout de quatre à cinq minutes, l'aiguille est retournée au zéro.

Il en résulte que la surface des deux échantillons métalliques paraît être devenue identique, par suite de la précipitation sur l'un des électrodes d'une couche d'argent possédant un état identique avec celui de l'autre électrode ; peut-être aussi par l'effet d'une transformation superficielle de l'un des électrodes, déterminée par l'action de l'électricité : l'un et l'autre de ces phénomènes ayant pour conséquence la disparition du courant.

C'est ici le lieu de rappeler que le courant électrique, suivant les conditions de son action, détermine la précipitation d'un même métal sous des états différents.

Par exemple à l'état cristallisé, ou tout au moins non adhérent à la surface d'un métal, identique ou différent, employé comme électrode.

Ou bien à l'état amorphe, adhérent en couche continue et brillante : effet qu'on a surtout pour but de réaliser

dans les opérations industrielles d'argenture, de dorure, de cuivrage, de plombage, d'étamage, de nickelure, de ferrure, etc.

La rapide variation du potentiel, observée dans les essais précédents, laissait peu d'espoir d'arriver à une détermination exacte de la force électromotrice, développée entre les deux électrodes constitués par deux états différents de l'argent. J'ai cependant fait quelques essais pour l'évaluer par la méthode connue d'opposition, avec le dispositif de M. Bouty. Malgré la courte durée de chaque passage du courant dans ce procédé, je n'ai pas réussi à mesurer ainsi des valeurs précises.

La difficulté, dans ces conditions, est augmentée par une circonstance spéciale qu'il est utile de signaler, à savoir le mélange inévitable de chaque état allotropique de l'argent avec de petites quantités d'argent amorphe. En effet, la modification de l'argent en feuilles, chauffé dans une atmosphère d'oxygène vers 550°, exige un temps considérable. Il est nécessaire, après chauffage, d'opérer un triage à la pince des feuilles d'argent non désagrégées; triage qui n'est jamais complet. De même, l'argent non adhérent, précipité par le cuivre, ou obtenu cristallisé par électrolyse proprement dite, est toujours mélangé avec quelque dose d'argent susceptible d'adhérence et possédant dès lors l'état amorphe.

Lorsque l'on a opéré de façon à rendre ces doses aussi petites que possible, les mesures calorimétriques n'en sont affectées que dans une faible mesure. Mais il n'en est pas de même des forces électromotrices, influencées surtout, comme je l'ai dit plus haut, par l'état sous lequel l'argent redissous à un pôle se précipite à l'autre pôle.

---

# NOUVELLES RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'OXYDE D'ARGENT;

PAR M. BERTHELOT.

On sait, depuis Thénard, que les oxydes ordinaires de métaux proprement dits et des métaux alcalino-terreux sont susceptibles d'être suroxydés directement par l'eau oxygénée et changés en peroxydes, pour la plupart peu stables. L'oxyde d'argent ne fait pas exception.

I. Précipitons en effet l'oxyde d'argent de son nitrate; au moyen de la soude, employée en proportion strictement équivalente, dans les dissolutions étendues (1 mol. $= 4^{lit}$ pour chacun des corps réagissants), et sans séparer la liqueur du précipité; puis mélangeons-y d'un seul coup, sans tarder et sans trop agiter, une dissolution titrée d'eau oxygénée, qui soit susceptible de dégager seulement deux ou trois fois son volume d'oxygène. On l'emploie dans une proportion voisine de $25^{cc}$, telle d'ailleurs qu'elle renferme une dose disponible de cet élément, rigoureusement égale à celle de l'oxygène constitutif de l'oxyde d'argent précipité, $Ag^2O$.

Durant ces diverses opérations, on a soin de maintenir lliquide à basse température.

On voit à l'instant l'oxyde d'argent changer d'aspect et de couleur, en acquérant une teinte noire très foncée et uniforme dans toute la masse.

C'est le nouveau composé : il prend ainsi naissance, *sans donner lieu à un dégagement gazeux immédiat*, remarque tout à fait essentielle. D'après les analogies, sa formule probable serait $Ag^2O^2$, ou plutôt un hydrate de ce bioxyde.

Telle est la *première phase* du phénomène. Mais elle

ne dure guère, le nouveau corps étant instable. Au bout de quelques instants, il commence à développer de l'oxygène; en même temps, la teinte générale s'affaiblit de plus en plus. L'effervescence, une fois établie, continue avec une vivacité croissante pendant quelques minutes, se ralentit, puis s'arrête à peu près complètement.

Cet arrêt est très nettement marqué : il constitue une deuxième phase.

A cette phase succède une troisième phase, qui est atteinte lentement à la température ordinaire, rapidement sous l'influence de la chaleur.

En effet, le système, échauffé sur une flamme, continue à se transformer encore; le composé noir étant réduit promptement à quelques flocons qui surnagent, soulevés par les dernières bulles de gaz adhérentes. Puis il ne reste plus qu'un mélange grisâtre de l'oxyde d'argent ordinaire et d'argent métallique, dans un état définitif.

Sous la seule influence du temps, un changement analogue se produit à froid, changement susceptible de devenir complet au bout d'une durée convenable : par exemple, si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant trois heures, ou même plus tôt; comme M. Baeyer l'a fait dans une étude récente.

II. *Deuxième phase.* — Au contraire, si l'on examine le système initial, maintenu froid, après quelques minutes, dès que le dégagement d'oxygène paraît arrêté, à l'exception de bulles rares et intermittentes, il est facile de constater que l'on a atteint une deuxième phase de stabilité relative, beaucoup plus prolongée que la première. A cet état se rapportent les expériences que j'ai publiées en 1880 [1]. Ces expériences ont été appuyées par de nombreuses mesures, exactes et spéciales, comprenant :

Le volume du gaz;

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 164.

Le poids d'argent total contenu dans le nitrate d'argent mis en œuvre et le poids de l'argent réduit;

Enfin les quantités de chaleur développées.

Elles établissent, comme on peut le lire dans le Mémoire cité, que, dans les conditions précédentes et d'après ces mesures :

1. Le volume de l'oxygène dégagé est sensiblement égal à celui de l'oxygène disponible de l'eau oxygénée.

2. La chaleur dégagée répond à celle de la décomposition propre de cette eau oxygénée.

3. La matière insoluble est constituée par un mélange d'un nouveau peroxyde d'argent noir, avec de l'argent métallique; le rapport de l'argent libre à l'argent combiné étant celui de 2 à 3.

Ce n'est pas tout, d'après les mêmes expériences :

4. Le système total renfermant ces deux composés, traité *aussitôt* par l'acide sulfurique étendu et porté à l'ébullition, dans les tubes mêmes où ils ont pris naissance, dégage un nouveau volume d'oxygène, voisin du tiers de celui qu'il a fourni d'abord.

En même temps, l'oxyde d'argent qui subsistait se dissout à l'état de sulfate d'argent, pourvu que la proportion d'eau soit suffisante, et il reste de l'argent métallique, réduit au cours de l'expérience.

D'après la suite de mes essais :

5. Le nouveau peroxyde d'argent, obtenu dans cette deuxième phase, n'est pas stable : il perd peu à peu son oxygène, dès la température ordinaire.

Cet oxyde ne serait pas, d'ailleurs, identique avec le bioxyde $Ag^2O^3$ signalé plus haut; il paraît constitué par la combinaison (ou le mélange en équilibre transitoire) d'un tel suroxyde avec l'oxyde d'argent ordinaire

$$Ag^2O^2 + Ag^2O = Ag^4O^3.$$

Tels sont les faits relatifs à la deuxième phase des phéno-

mènes : faits constatés non par une simple vue superficielle des phénomènes, mais par une étude approfondie, accompagnée d'analyses et de déterminations numériques.

J'ai répété ces analyses et déterminations, avec les mêmes résultats; ainsi que je l'ai exposé dans un Mémoire publié dans le même Recueil en 1897; j'en donnerai tout à l'heure d'autres, également conformes, et que je viens d'exécuter.

III. *Troisième phase.* — Il résulte de la suite de mes observations que :

Le système obtenu dans la deuxième phase du phénomène ne subsiste pas d'une façon définitive; le peroxyde d'argent se décomposant lentement à froid, de façon à dégager peu à peu son excès d'oxygène.

C'est ce que prouvent ce dégagement même, aussi bien que les analyses nouvelles que je présenterai tout à l'heure. Les observations de M. Baeyer se rapportent à cette troisième et dernière phase des phénomènes.

Ce n'est pas tout : le rapport exact entre l'argent oxydé et l'argent libre, reconnu dans mes premières études, ne peut être constaté qu'en opérant les réactions suivant l'ordre relatif et les conditions de concentration, de température, et de mélange immédiat complet, que j'ai définies dans mon travail. C'est ce que l'on pouvait déjà pressentir, d'après les expériences originelles de Thénard, où les doses d'argent réduit et d'oxygène dégagé ont été dans certains cas bien plus considérables. A la vérité, les expériences de Thénard ont été faites d'une façon plus grossière, s'il est permis d'employer ce mot. Il employait des liqueurs beaucoup plus riches en eau oxygénée, au point de faire explosion avec l'oxyde d'argent solide qu'il mettait en œuvre; c'est-à-dire que la température développée était bien plus haute.

J'ai fait une étude spéciale des conditions susceptibles de déterminer de semblables variations, dans mon second Mémoire, publié en 1897 dans les *Annales de Chimie et*

*de Physique*, 7^e^ série, t. XI, p. 217 ([1]). Plusieurs des faits qui y sont signalés ont été aussi observés récemment par M. Baeyer, qui paraît avoir ignoré l'existence de ce second Mémoire, et qui les interprète d'ailleurs d'une façon différente, en attribuant à une sursaturation gazeuse ordinaire du liquide les phénomènes que je rapporte à l'existence de composés solides instables.

Il m'a paru utile de soumettre la question à une nouvelle investigation; les observations faites par les différents chimistes qui s'en sont occupés n'étant nullement contradictoires, à mon avis, mais se rapportant à des phases différentes du phénomène, phases dont les premières ont été parfois méconnues.

Voici comment j'ai procédé.

Les liquides étaient placés ou introduits dans un gros tube de verre fermé par un bout, d'une capacité égale à $60^{cc}$ environ, muni d'un bouchon traversé par deux tubes capillaires. L'un de ces tubes était prolongé et recourbé au dehors, de façon à permettre de recolter les gaz dégagés. L'autre tube droit plongeait jusqu'au fond et était soudé à sa partie supérieure, en dehors du récipient, avec une ampoule ouverte, séparée du tube capillaire par un robinet.

On plaçait d'abord dans le gros tube, les liquides mélangeables sans dégagement gazeux, sous un volume d'ailleurs rigoureusement mesuré. Il reste à la partie supérieure un espace vide, contenant de l'air, et suffisant pour recevoir les liquides qui y seront ensuite introduits.

On dispose le bouchon, enfoncé jusqu'à un point exactement connu. Cela fait, on verse dans l'ampoule le liquide destiné à provoquer le dégagement gazeux, liquide pris sous un volume rigoureusement mesuré. En ouvrant le robinet il s'écoule dans l'intérieur du gros tube; dès qu'il est écoulé,

---

([1]) Voir aussi la *Décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent ammoniacal*, même Recueil, 7^e^ série, t. XI, p. 223.

on referme le robinet, sans laisser pénétrer de bulles d'air par le tube capillaire.

Pour achever de faire pénétrer dans le gros tube les petites quantités du liquide actif, demeurées dans le tube capillaire, on verse ensuite dans l'ampoule un certain volume additionnel d'eau distillée, $5^{cc}$ par exemple, toujours mesurés exactement, et on les fait pénétrer dans le récipient, par le tube capillaire, en rouvrant le robinet avec les mêmes précautions.

Dans ces conditions, les deux liquides introduits en dernier lieu déplacent un volume d'air égal au leur, lequel s'accroît du volume de l'oxygène qui se dégage aussitôt. Le tube récipient est d'ailleurs maintenu ou plutôt ramené, vers la fin de l'essai, à une température constante, liquide et gaz restants. Le tout est recueilli dans un tube gradué d'une capacité égale à $50^{cc}$ et susceptible de fournir la mesure des gaz à un dixième de centimètre cube près.

A la fin, on secoue le tube avec précaution, de façon à mélanger complètement le liquide et achever, s'il y a lieu, la réaction.

J'ai employé, dans chacun des essais qui suivent, $12^{cc},5$ d'eau oxygénée, susceptible de dégager $30^{cc},2$ d'oxygène, dans des conditions données de pression, de saturation hygrométrique et de température, telle que $14^{\circ}$ par exemple.

Trois expériences ont été exécutées en modifiant l'ordre relatif des mélanges.

A. On a formé le protoxyde d'argent à l'avance, en mélangeant les solutions étendues : $AzO^3Ag + NaOH$ ; puis on y a introduit très rapidement la solution de $H^2O^2$.

Volume gazeux dégagé en cinq minutes : $31^{cc}$, puis arrêt relatif à peu près complet.

B. On a mélangé les solutions $H^2O^2 + NaOH$, et l'on y a introduit très rapidement $AzO^3Ag$. Volume gazeux

dégagé : $29^{cc},7$, puis arrêt relatif à peu près complet.

C. On a mélangé la solution $H^2O^2 + AzO^3Ag$, et l'on y a introduit très rapidement NaOH. Volume dégagé : $29^{cc},5$.

La réaction, dans l'expérience C, s'est terminée moins nettement que dans les deux cas précédents, qui représentent le phénomène ordinaire. En effet, dans l'expérience C le gaz dégagé s'élevait à $32^{cc}$, cinq minutes après le moment de son ralentissement, et il continuait encore à se dégager de plus en plus lentement.

Quoi qu'il en soit, les chiffres de ces nouveaux essais et surtout ceux des expériences A et B sont conformes à ceux de mes anciennes mesures; ils indiquent également l'existence de la seconde phase, où la réaction s'arrête momentanément vers le terme qui répondrait uniquement au dégagement de l'oxygène disponible de l'eau oxygénée.

Cependant il se produit ensuite, comme je l'ai dit, une troisième phase, caractérisée par un dégagement d'oxygène beaucoup plus lent. Quelle est l'origine de ce dernier oxygène? Préexiste-t-il *dans la dissolution à l'état de sursaturation physique?* Ou bien se forme-t-il par la *décomposition* progressive d'un *composé instable,* tel qu'un *peroxyde d'argent solide?*

Pour résoudre la question, j'ai repris le contenu de chacun des trois tubes, qui avaient donné lieu au premier dégagement d'oxygène opéré à froid et mesuré plus haut, dès que ce dégagement m'a paru arrêté, et j'ai jeté aussitôt ce contenu sur un filtre. J'ai ainsi séparé la liqueur du précipité, aussi rapidement que possible; j'ai lessivé le filtre avec de petites quantités d'eau froide. Le tout accompli en moins d'un quart d'heure, j'ai introduit dans deux gros tubes séparés, d'une part la liqueur filtrée, d'autre part le filtre avec son précipité bien lavé et bien égoutté, mais encore humide, plus une certaine dose d'eau distillée ajoutée après coup, de façon à permettre de soumettre le tout à l'ébullition. Enfin, par le robinet ajusté au gros

tube, j'y ai versé une dose d'acide sulfurique étendu, en proportion double à peu près de celle qui était nécessaire pour redissoudre l'oxyde d'argent.

Le volume total des liquides, mis ainsi en expérience, s'élevait vers $40^{cc}$ à $50^{cc}$, suivant les cas.

Voici les volumes gazeux obtenus dans ces conditions :

| | Gaz dégagés par l'ébullition du liquide filtré. | Gaz dégagés pendant l'attaque de l'oxyde d'argent par l'acide sulfurique étendu, porté à l'ébullition. |
|---|---|---|
| | cc | cc |
| A.................... | 2,3 | 5,0 |
| B.................... | 2,9 | 6,0 |
| C.................... | 3,0 | 5,1 |

Les volumes gazeux dégagés du liquide filtré représentent à la fois l'excès de gaz dissous, ou combiné, et l'air dissous dans l'eau employée : or ce dernier ne saurait dépasser $1^{cc}$, d'après sa solubilité normale.

De là résulte pour l'oxygène dégagé excédant :

Gaz dégagé du liquide filtré, $1^{cc}$ à $2^{cc}$;

Gaz dégagé du peroxyde d'argent solide, $5^{cc}$ environ. c'est-à-dire beaucoup plus.

Ces valeurs sont évidemment fort inférieures à celles que le liquide et le peroxyde précipité renfermaient, lors de la seconde phase au moment même où l'oxygène primitif a été recueilli. Une portion considérable de cet oxygène a continué à se dissiper peu à peu; pendant les manipulations consécutives : une portion même de cet oxygène, provenant du peroxyde, a dû demeurer dans le liquide de filtration et de lavage; cette dose doit porter vers $7^{cc}$ à $8^{cc}$ le gaz provenant réellement du précipité. Mais je ne veux pas insister sur cette dernière correction.

En envisageant seulement les résultats bruts, il est certain qu'il s'est accompli une perte préalable d'oxygène, aux dépens du peroxyde d'argent peu stable, retenu sur

le filtre, et en raison de la durée de la filtration et des lavages. Voilà pourquoi l'on a observé seulement $5^{cc}$; tandis que le peroxyde d'argent, précipité tout d'abord, en aurait dégagé près du double, soit $10^{cc}$ : proportion qu'il a donnée effectivement dans mes déterminations de 1880, où sa décomposition avait lieu dans le tube même du premier dégagement et aussitôt après, sans l'isoler.

Cependant le résultat actuel n'en est pas moins caractéristique, car il démontre que l'oxygène dégagé pendant la dernière phase du phénomène était contenu principalement dans le précipité, et non dans la liqueur : ce qui exclut l'hypothèse d'un effet fondamental attribuable à une sursaturation liquide.

---

En résumé, les faits observés peuvent être interprétés de la manière suivante :

L'eau oxygénée, en réagissant sur l'oxyde d'argent dans les conditions décrites, formerait d'abord un bioxyde, $Ag^2O^2$, extrêmement instable,

$$Ag^2O + H^2O^2 = Ag^2O^2 + H^2O,$$

équation qui répond à la première phase du phénomène.

Ce bioxyde se décompose presque immédiatement, en donnant lieu à deux réactions simultanées, que l'on peut représenter comme il suit :

Une partie se résout directement en argent et oxygène,

$$Ag^2O^2 = Ag^2 + O^2;$$

conformément à ce qui arrive pour le trioxyde d'hydrogène, $H^2O^3$, dérivé de l'eau oxygénée dans la réaction du permanganate de potasse, le système perdant d'un seul coup ses deux atomes d'oxygène disponibles.

Une partie du bioxyde d'argent se décompose d'une façon moins complète, en régénérant à la fois de l'oxygène et du protoxyde d'argent, lequel demeure combiné avec

une autre fraction du bioxyde

$$\begin{cases} Ag^2O^2 = Ag^2O + O, \\ Ag^2O^2 + Ag^2O = Ag^4O^3. \end{cases}$$

En définitive, l'équation suivante représente la somme des effets constatés dans la deuxième phase du phénomène

$$3Ag^2O + 3H^2O^2 = Ag^4O^3 + Ag^2 + O^3 + 3H^2O.$$

Mais une transformation aussi régulière n'a pas lieu d'une manière nécessaire et dans tous les cas, ainsi que je l'ai montré dans mes recherches de 1897. Les phénomènes en effet, si l'on n'y prend garde, sont susceptibles de se compliquer par la décomposition spontanée du sesquioxyde $Ag^4O^3$ en oxygène et protoxyde

$$Ag^4O^3 = 2Ag^2O + O$$

décomposition que j'ai signalée tout d'abord en 1880 et que diverses circonstances accélèrent.

J'ai également rappelé que l'on observe dans les réactions brusquées, ou accompagnées d'une élévation locale et subite de température, une décomposition plus profonde, qui tend vers la réaction totale

$$Ag^2O^2 = Ag^2 + O^2.$$

Cette multiplicité d'effets résulte des propriétés exothermiques de l'eau oxygénée, sa décomposition propre

$$H^2O^2 = H^2O + O$$

dégageant $+21^{Cal},7$;

Et cette énergie étant suffisante pour déterminer la décomposition simultanée de l'oxyde d'argent, car

$$H^2O^2 + Ag^2O = H^2O + Ag^2 + O^2$$

dégage $+21,7 - Q$;

Q est la chaleur de formation de l'oxyde, à partir de l'argent envisagé sous l'état particulier qu'il affecte lors de sa séparation actuelle [1].

---

[1] Pour les états connus de l'argent, Q varie de $5^{Cal}$ à $9^{Cal}$, suivant ces états, d'après mes récentes études.

Une semblable multiplicité de réactions, — déterminables dans un sens ou dans l'autre par des influences en apparence légères, qui les amorcent dans un sens ou dans un autre, — se manifeste continuellement dans l'étude des matières explosives; j'ai développé le détail des effets de ce genre dans la décomposition de l'azotate d'ammoniaque (1).

Je rappellerai également les expériences, plus récentes, que j'ai faites avec M. Vieille (2), sur la destruction de l'acétone, entraîné dans la décomposition explosive de l'acétylène.

## LES TOURBILLONS CELLULAIRES DANS UNE NAPPE LIQUIDE TRANSPORTANT DE LA CHALEUR PAR CONVECTION EN RÉGIME PERMANENT;

PAR M. HENRI BÉNARD,

### INTRODUCTION.

1. Quand les divers points d'une masse fluide présentent des températures inégales, les courants provoqués par les différences de densité transportent de la chaleur par *convection*. On ne s'est guère, jusqu'ici, occupé de ces courants, sauf en ce qui concerne le cas tout spécial et si complexe de la circulation générale de l'atmosphère, où les inégalités de température n'ont d'ailleurs qu'une influence secondaire. Dans le domaine du laboratoire, les rares travaux antérieurs sur ce sujet sont de simples descriptions des formes des filets liquides, dans quelques cas très particuliers, où les courants sont nécessairement de révolution autour d'un axe vertical, ou bien où l'influence

(1) *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 183.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIII, p. 18; 1898.

des parois latérales des vases est prépondérante et mal définie ([1]).

Dans un seul cas, des dilatations locales peuvent se produire dans une nappe liquide, sans que l'équilibre hydrostatique soit détruit : c'est quand une source chaude agit uniformément dans toute l'étendue de la surface de niveau supérieure : la chaleur ne peut alors se propager vers le bas que par conductibilité. C'est précisément la méthode employée depuis Péclet pour mesurer cette conductibilité thermique : le *mur* liquide est une lame à faces parallèles comprise entre deux plans horizontaux ([2]).

Pour étudier les courants de convection dans une nappe liquide, j'ai choisi, comme le cas le plus simple, la même uniformité de conditions dans le plan horizontal, la source chaude agissant dans toute l'étendue de la surface de niveau inférieure. J'ai cherché à réaliser un tel dispositif en éliminant toute influence de paroi latérale, de façon à opérer dans des conditions pratiquement identiques à celles d'une nappe indéfinie ; pour assurer l'uniformité de la température dans le plan horizontal inférieur, la paroi du fond doit être bonne conductrice : ce sera la face supérieure d'une plaque métallique épaisse, traversée par un flux de chaleur vertical et uniforme et dont l'autre face est maintenue à température invariable.

Restent à définir les conditions relatives à la surface supérieure de la nappe.

Le premier cas serait celui d'une nappe liquide à faces parallèles, comprise entre deux *murs* métalliques : on

---

([1]) J'ai résumé les résultats de ces recherches au début d'un article publié dans la *Revue générale des Sciences*, 15 décembre 1900.

([2]) En particulier : H.-F. Weber, *Wied. Ann.*, t. X, p. 103 ; 1880. — C. Christiansen, *Wied. Ann.*, t. XIV, p. 23 ; 1881. — A. Berget, *Journ. de Phys.* [2], t. VII, p. 503 ; 1885. — R. Wachsmuth, *Wied. Ann.*, t. XLVIII, p. 158 ; 1893. — Milner et Chatlock, *Phil. Mag.*, t. LVIII, p. 46 ; 1899.

aurait ainsi des conditions à la paroi identiques dans les deux plans horizontaux limites, regardés tous les deux comme isothermes. Mais les procédés d'investigation des courants produits dans une telle nappe sont bien difficiles à imaginer ([1]).

Un second dispositif, que l'on a réalisé dans ce Travail, avec des épaisseurs de liquide de l'ordre du millimètre, consiste à laisser la surface libre en contact avec l'atmosphère ambiante. Dans ce cas, il devient possible d'observer les courants dans leurs moindres détails. Les échanges de chaleur entre le liquide et l'atmosphère s'effectuent alors en partie par simple rayonnement, mais aussi grâce aux courants de convection dont la masse gazeuse elle-même devient le siège. De plus, la surface libre présente alors des vitesses tangentielles finies, tandis que le liquide adhère au contact immédiat de la paroi solide du fond et ne peut avoir de vitesses horizontales notables qu'à une petite distance de cette paroi.

2. *Stabilité du mouvement permanent.* — Le problème ainsi posé offre ceci de singulier que l'uniformité rigoureuse des conditions aux limites, et spécialement de la température dans le plan inférieur, semble ne déterminer et même ne favoriser aucune distribution particulière des courants ascendants et descendants; il est bien évident d'ailleurs que des inégalités de température, même extrêmement faibles, suffisent, dans la pratique, à créer une circulation intense. Mais, ce que rien ne semble indiquer *a priori*, c'est la possibilité d'une circulation stable. Rien ne permet de prévoir qu'un centre d'ascension, une fois créé par un très faible excès local de température, persistera indéfiniment au même point ou bien tendra vers une position limite. L'expérience seule pouvait mon-

([1]) Quelques expériences ont pu être effectuées, grâce à un artifice spécial : la distribution des courants a présenté exactement la même structure que lorsque la surface est libre.

trer si les courants tendent vers un état parfaitement stable.

En fait, cette stabilité du régime permanent est réalisée dans la plupart des cas, et la viscosité semble en être le facteur presque unique. Après une période d'état variable, plus ou moins longue, suivant la viscosité, les courants tendent vers un régime permanent limite. Seuls, les liquides extrêmement peu visqueux (l'éther seul à la température ordinaire parmi les liquides usuels), donnent des mouvements tourbillonnaires complètement instables, quand le flux de chaleur transporté est considérable; les autres liquides présentent les mêmes caractères, quand ils sont à une température assez élevée pour que leur viscosité soit devenue très faible; par exemple, l'alcool éthylique ou le benzène à 50°, la paraffine à 200° se comportent, à ce point de vue, comme l'éther à 15°. La volatilité intervient d'ailleurs non seulement en créant un flux thermique vertical par suite du refroidissement superficiel qu'elle provoque, mais aussi par la variation continuelle d'épaisseur qui en résulte [1].

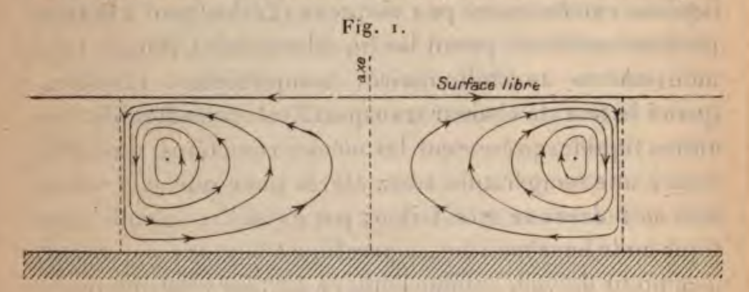
3. *Description de la circulation permanente stable.* — En régime permanent, la distribution stable des courants s'effectue suivant un type cellulaire parfaitement régulier. Les surfaces sans rotation instantanée (*surfaces de tourbillon nul*) sont des plans verticaux divisant la masse entière de la nappe liquide en prismes égaux à base hexagonale régulière que j'appellerai *cellules*, pour simplifier le langage. Les axes verticaux de ces prismes sont aussi des lieux de tourbillon nul.

Dans chaque prisme ou cellule, la circulation tourbillonnaire permanente des particules liquides s'effectue sur des trajectoires fermées planes contenues dans chacun des plans verticaux passant par l'axe. Ces filets fermés sont

[1] La description de la circulation tourbillonnaire instable a été publiée ailleurs (*Revue générale des Sciences*, t. XI; 30 décembre 1900).

représentés très exactement (*fig.* 1) dans une coupe verticale passant par l'axe de la cellule : ce sont des courbes rigoureusement planes, au moins dans les six plans de symétrie de l'hexagone. Les flèches indiquent le sens de la circulation : ascension du liquide chaud dans la partie axiale, refroidissement dans les régions les plus élevées où les trajectoires sont centrifuges, puis descente brusque

Fig. 1.




abrupte par les régions périphériques, enfin afflux centripète et réchauffement le long de la paroi du fond. Dans chaque azimut, les filets, de part et d'autre de l'axe, entourent un point de vitesse linéaire nulle. Le lieu de ces points constitue une ligne centrale de tourbillon autour de laquelle tournent tous les filets : elle a la forme d'un hexagone à sommets arrondis, qui épouse la forme latérale du prisme en approchant très près de sa paroi sans rotation. Sur chaque filet fermé, le mouvement périodique est parfaitement isochrone. La distribution des périodes suivant les différents filets sera étudiée en détail dans le courant de ce Travail (troisième Partie).

La permanence rigoureuse et la régularité parfaite des cellules hexagonales ne sont obtenues que comme état limite, mais il semble que l'on puisse s'en approcher pour ainsi dire indéfiniment, en maintenant assez longtemps l'uniformité et la constance rigoureuses des conditions (1).

(1) La période d'état variable des courants a été décrite en détail dans

Au début, le réseau est composé de polygones, presque égaux très rapidement, mais de formes très variées, à 4, 5, 6 ou 7 côtés; puis toutes les inégalités disparaissent peu à peu : les hexagones deviennent de plus en plus nombreux, en même temps que s'égalisent les angles, les côtés et les surfaces. Les déformations deviennent d'ailleurs extraordinairement lentes, à mesure que l'on approche davantage du réseau hexagonal parfaitement régulier. On verra avec quelle précision il a été possible de réaliser cet état limite qui crée dans une nappe liquide une symétrie et une périodicité identiques à celles d'un milieu cristallisé (*fig.* 21). Mais, dans beaucoup de cas, on a dû se borner à l'état presque rigoureusement permanent, où toutes les cellules ne sont pas encore hexagonales.

L'existence d'une telle division cellulaire et le mécanisme de régularisation peuvent donc s'énoncer comme il suit :

1° *Régime variable initial.* — Les courants s'accommodent progressivement, par des variations de plus en plus lentes, à leur régime de plus grande stabilité, quand les conditions aux limites restent uniformes dans le plan et invariables dans le temps.

2° *Régime permanent limite.* — Pour un liquide donné, dans des conditions déterminées d'épaisseur, de température et de flux thermique, *il y a une distance unique stable entre deux centres d'ascension contigus.* Cette distance sera constamment désignée par $\lambda$.

Cette loi suffit, en effet, pour créer le réseau hexagonal des surfaces sans rotation. On peut encore l'énoncer :

*Dans chaque plan horizontal de la nappe liquide, tous les éléments, vitesses, températures, vecteurs-tourbillons, etc., sont répartis périodiquement sur trois di-*

---

les deux articles de la *Revue générale des Sciences*, déjà cités. J'ai dû me borner, dans le Mémoire actuel, à l'étude quantitative de l'état permanent limite.

*rections de rangées à 60° l'une de l'autre, l'intervalle entre deux nœuds de ce réseau étant* λ. Une translation λ, parallèle à l'une des trois directions de rangées, reproduit donc le milieu identique à lui-même. La symétrie de la nappe liquide est celle d'un cristal *hexagonal hémimorphe* ($A^6$, 3P, 3P′). La maille du plan réticulaire horizontal serait un losange de côté λ, et de petite diagonale λ, qui aurait ses nœuds aux centres de gravité des cellules. Le prisme hexagonal serait la *particule complexe* de cet édifice cristallin. Enfin, ce que M. Wallerant appelle la *particule fondamentale* serait un prisme à base de triangle rectangle contenu douze fois dans la particule complexe : le triangle de base est limité par un rayon, un apothème et un demi-côté de l'hexagone régulier. Il suffit évidemment de connaître la distribution des courants dans cette particule fondamentale [1].

Les lois qui régissent la périodicité λ font l'objet principal du présent Mémoire.

4. *Choix du liquide pour les mesures.* — La division polygonale très régulière s'obtient facilement, à la température ordinaire, avec des liquides un peu volatils tels que l'alcool éthylique, le benzène, les hydrocarbures du pétrole, le térébenthène, etc., sous l'influence des différences de température très faibles qu'une légère évaporation superficielle suffit à provoquer. Mais des mesures précises, avec des liquides de ce genre, présenteraient de graves difficultés, par suite de la variation continuelle de l'épaisseur due à l'évaporation.

On a préféré n'employer que des liquides non volatils et créer le flux de chaleur à l'aide de sources thermiques intenses. Un certain nombre de substances fondant

---

(1) Il faut seulement remarquer qu'il n'y a pas de périodicité sur une verticale : on a l'équivalent d'une couche unique de particules complexes, obtenue par clivage perpendiculaire à l'axe senaire du cristal hémimorphe.

vers 50°, corps gras, cires, éthers élevés, hydrocarbures, etc., sont à 100° dans des conditions de viscosité tout à fait propres à la stabilité du régime permanent régulier. Tels sont, en particulier, la stéarine, le spermaceti, la paraffine, etc. Leur volatilité est absolument négligeable, même quand ils sont très longtemps chauffés en couche très mince à 100°; solidifiés dans l'appareil de recherches, ils peuvent être remis en expérience un grand nombre de fois, et reprennent, inaltérés, exactement la même épaisseur. Leur emploi est très commode pour de longues séries de mesures, comme celles qui font l'objet de ce Travail. Les appareils ont donc été établis pour l'étude des tourbillons cellulaires dans un liquide non volatil à 100°.

Pour rendre toutes les déterminations numériques comparables, un seul corps, aussi bien défini que possible, devait être adopté finalement : on a pris le spermaceti (*palmitate de cétyle*), simplement purifié par filtration à chaud. La masse fondue primitivement a fourni la substance homogène nécessaire pour toute la série de ces recherches.

5. *Historique des tourbillons cellulaires.* — Les tourbillons cellulaires ont un historique, d'ailleurs très court. Il eût été étonnant qu'on n'eût jamais soupçonné une division aussi nette, aussi régulière, continuellement réalisée autour de nous, par exemple dans une couche uniforme de liquide un peu volatil s'évaporant lentement. Je n'ai cependant retrouvé que trois observations isolées, qui n'avaient jusqu'ici aucune espèce de lien entre elles. Les relations de chacune d'elles avec les résultats de mes recherches apparaîtront mieux par la suite :

1° E.-H. Weber a décrit très minutieusement, en 1855, la division polygonale microscopique, mise en évidence par des particules solides en suspension, qui se forme dans un mélange d'alcool et d'eau s'évaporant en couche très mince sur la lamelle porte-objet d'un microscope (1).

(1) *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 452; 1855 : « Sur les courants de cir-

2° Le dépôt de *globulites* ou sphérules liquides régulièrement espacés, à intervalles égaux sur des rangées rectilignes, a été signalé à plusieurs reprises, comme étant obtenu par l'évaporation d'une solution sursaturée, par exemple de soufre dans l'essence de térébenthine (¹). Comme l'observation était restée microscopique, et que des cristaux de soufre semblent se former ultérieurement aux dépens des globulites déposés, Vogelsang (²) a regardé ces derniers comme les véritables particules d'un édifice cristallin et a fondé sur eux une théorie de la cristallisation. En réalité, ces sphérules de soufre enregistrent le centre de chaque tourbillon cellulaire du dissolvant. On verra plus loin que toutes les poussières denses incorporées finissent par se déposer en petits tas ronds, réguliers, contre la paroi du fond, au centre de chaque cellule où les amènent les courants centripètes tangents à cette paroi. Des poussières quelconques créent ainsi le prétendu édifice cristallin de Vogelsang : j'ai d'ailleurs répété l'expérience dans des conditions telles que les globules de soufre étaient visibles à l'œil nu et régulièrement espacés, séparés par des intervalles de l'ordre de $1^{mm}$.

3° Enfin la division polygonale des mouvements tourbillonnaires a été signalée dans les bains développateurs abandonnés en couche mince dans une cuvette photographique par M. A. Guébhard (³), qui l'enregistrait par les

culation que l'on observe dans une goutte découverte de dissolution de gomme gutte pendant la formation d'un précipité, et par lesquels la goutte se partage en plusieurs divisions polyédriques séparées par des lignes droites. »

E.-H. Weber s'est trompé sur le sens même de la circulation sur les filets liquides. O. Lehmann, qui rapporte son observation dans sa *Molekularphysik* (t. I, p. 276), a bien vu l'origine thermique du phénomène et rétablit le sens exact de la rotation. Quant à Weber, il n'hésitait pas à attribuer à cette circulation une cause électrique.

(¹) *Voir* notamment Frankenheim, *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 1; 1860; Behrens, *Die Krystalliten*, Kiel; 1874, et O. Lehmann, *loc. cit.*, t. I, p. 726 et suiv.

(²) *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 621; 1871.

(³) *Séances de la Soc. de Ph.*, 18 juin et 16 juillet 1897, etc.

inégalités de l'action réductrice du bain sur une plaque voilée placée au fond de la cuvette. Bien que M. A. Guébhard n'ait cru voir qu'une chute d'anneaux tourbillonnaires localisés, et n'ait pas décrit une circulation permanente à laquelle toute la masse liquide participe, l'identité du phénomène, d'ailleurs peu régulier à cause de la définition médiocre des conditions thermiques, ne fait pas de doute ([1]).

6. *Division du sujet.* — Dans une première Partie, je donnerai les résultats relatifs aux mesures de dimensions obtenues avec un premier appareil qui ne permettait pas de varier et de mesurer les conditions thermiques, et par des procédés d'enregistrement purement mécaniques, reposant sur l'emploi de particules solides.

Dans la seconde Partie, j'indiquerai les différentes méthodes optiques employées pour l'étude de la surface libre qui n'est pas plane. Ces méthodes sont très nombreuses et fournissent des modes précieux d'observation et d'enregistrement.

La troisième Partie sera consacrée aux mesures proprement cinématiques et aux relations qui en résultent entre les vitesses et le flux de chaleur.

Enfin, dans la quatrième Partie, j'appliquerai une des méthodes optiques de la seconde Partie à une étude plus précise et plus complète des dimensions des cellules, mais avec un second appareil permettant de modifier les conditions thermiques.

---

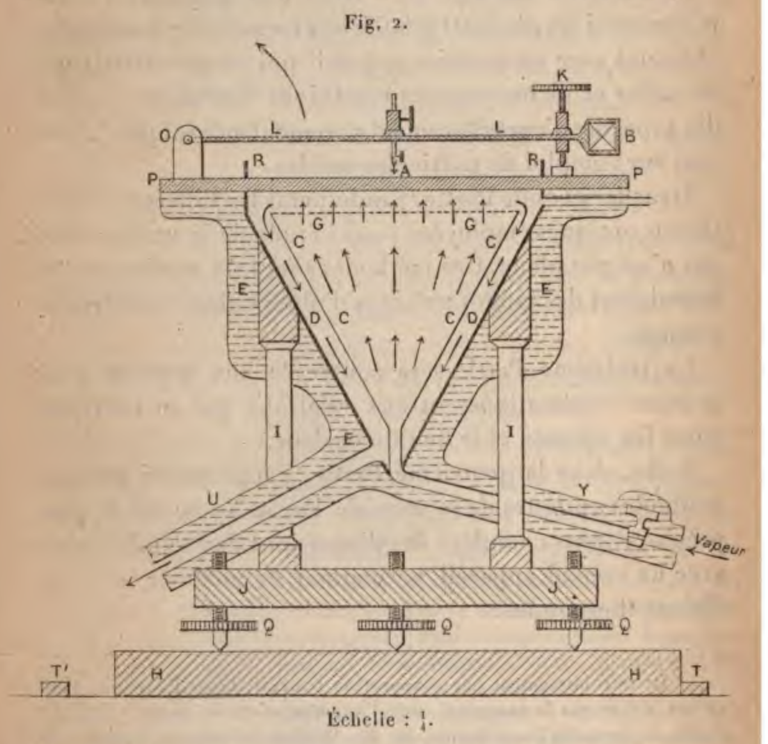
([1]) Le refroidissement par évaporation pourrait bien d'ailleurs, dans ce cas, n'être pas la cause qui crée l'augmentation de densité superficielle, et par suite les courants. M. Et. Wallon l'attribue à l'oxydation superficielle du bain développateur (*Bull. de la Soc. de Phot.*, 1er février 1901). Dans tous les cas, le résultat est le même.

# PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES D'EXAMEN BASÉES SUR DES PROPRIÉTÉS PUREMENT MÉCANIQUES (PARTICULES SOLIDES EN SUSPENSION). LEUR APPLICATION A LA MESURE DES DIMENSIONS DES CELLULES.

1. *Description de l'appareil thermique à simple plateau.* — Le premier appareil [1], destiné à produire

Fig. 2.




Échelle : $\frac{1}{4}$.

les tourbillons dans une nappe mince d'un liquide non volatil à 100°, comportait simplement (*fig.* 2) :

1° Une cuve métallique dont le fond bien plan est formé

---

(1) Les appareils décrits ont été construits avec beaucoup de soin par M. Pellin.

par un plateau horizontal à faces parallèles PP, de $0^{cm},5$ d'épaisseur;

2° Une étuve inférieure à température fixe, par exemple à circulation de vapeur d'eau bouillante à 100°;

3° Un dispositif pour mesurer les épaisseurs de liquide.

Pour que la dilatation de l'appareil laisse le plateau horizontal, celui-ci une fois réglé, toute la partie métallique a reçu une forme de révolution autour de l'axe de la tubulure verticale inférieure par où arrive la vapeur. L'étuve est constituée par un double cône D, C : le cône intérieur C, qui prolonge la tubulure d'arrivée Y, est fermé par une lame mince plane G, percée de petits trous égaux, équidistants, distribués en quinconce, le tout rappelant une pomme d'arrosoir. Cette lame criblée est située à $1^{cm}$ environ au-dessous du plateau P qui forme le fond de la cuve. L'eau condensée et l'excès de la vapeur s'écoulent dans l'espace compris entre les deux enveloppes coniques et sortent latéralement par la tubulure inférieure U. De cette façon, la vapeur est forcée de s'éparpiller en de petits jets uniformément répartis dans tout le plan. Cette précaution a été reconnue indispensable pour obtenir un flux de chaleur vertical bien uniforme à travers toute la surface du *mur* thermique constitué par le plateau P.

Les rebords de la cuve sont formés par un cylindre à parois minces R, haut de $1^{cm}$, tourné d'une seule pièce avec le plateau P. L'expérience a montré que les perturbations dans le flux thermique, produites par cette paroi latérale bonne conductrice, sont absolument négligeables au delà d'une distance des bords qui est du même ordre de grandeur que celle où l'épaisseur n'est plus modifiée d'une façon appréciable par le ménisque capillaire : avec les épaisseurs de l'ordre de $1^{mm}$, cette distance troublée est de $1^{cm}$ au plus; d'ailleurs, la cuve ayant un diamètre considérable, $15^{cm}$ environ, on n'a utilisé pour les mesures que la portion centrale, partie très restreinte de la surface totale; mais même les clichés de mesures, inscrivant dans

la cuve un carré de $10^{cm}$ de côté, ne révèlent aucun défaut d'uniformité attribuable aux parois latérales.

Le plateau est vissé directement sur l'étuve; l'ensemble est soutenu par trois colonnes d'ébonite (fibrine rouge) I, fixées elles-mêmes à un socle massif J que supportent trois vis calantes, du pas de $1^{mm}$, munies de cercles Q divisés en 100 parties égales. Toute l'étuve et les parties métalliques inférieures, tubulures, etc., ainsi que le dessous du plateau, sont protégés soigneusement contre le rayonnement par un revêtement épais de feutre et d'ouate E.

2. *Mesure des épaisseurs.* — J'ai cherché à réaliser un dispositif simple permettant de mesurer à $5^{\mu}$ près de petites épaisseurs d'un liquide non volatil, chauffé au voisinage immédiat de 100°. Pour se mettre à l'abri d'erreurs dues à un petit défaut dans le réglage d'horizontalité [1], il fallait mesurer l'épaisseur au centre même, et cependant ne laisser subsister aucune pièce de l'appareil au-dessus du liquide au moment de le photographier.

Le dispositif adopté comprend (*fig.* 2) un simple levier L mobile autour d'un axe horizontal O; cet axe est fixé au plateau par un support mauvais conducteur (ivoire). Le levier porte à son extrémité mobile une croisée de réticule B, formée de deux traits rectangulaires très fins, gravés sur une petite lame de verre; au milieu de sa longueur, il porte une petite tubulure servant à fixer une pointe extrêmement fine A. Quand la mesure d'épaisseur est effectuée, le levier est rabattu de 180° autour de son axe.

La méthode d'observation est la suivante : A l'aide d'une lunette à très court foyer et à fort grossissement, on vise,

---

[1] Dans cette première série, le réglage, commencé avec un niveau à bulle d'air, était terminé à l'aide de quelques clichés de la nappe de cellules, soigneusement examinés pour y découvrir la ligne de plus grande pente, par la décroissance régulière des dimensions des cellules suivant une direction. On agissait sur les vis calantes de façon à corriger la pente calculée; on arrivait ainsi, par tâtonnements, à n'avoir plus de différences appréciables de dimensions entre les cellules des diverses régions de la cuve.

dans une direction presque rasante, la pointe et son image par réflexion sur la surface de la nappe liquide, l'axe optique passant très peu au-dessus du rebord de la cuve. En agissant sur la vis K, on amène la pointe à toucher exactement son image, sans aller toutefois jusqu'à la formation d'un ménisque capillaire. La limite à ne pas dépasser est une question de pratique. On vise ensuite la croisée du réticule avec un cathétomètre à support indépendant, et de la variation de hauteur verticale de cette croisée, on déduit la variation de hauteur de la pointe, si l'on connaît l'amplification du levier, toujours très voisine de 2. Le zéro s'obtient, à chaud, en amenant la pointe au contact avec son image donnée par le fond de la cuve, qui a été polie au centre, dans ce but, sur une étendue de quelques millimètres carrés (la cuve de laiton est argentée à mat sur tout le reste de sa surface).

La méthode suppose que les températures de toutes les parties métalliques de l'étuve, des supports et du cathétomètre n'ont pas varié dans l'intervalle des deux lectures effectuées avec et sans liquide. Cette condition a toujours été réalisée à l'ordre de précision exigé. La dilatation du levier par rayonnement, inévitable si les lectures durent quelque temps, n'influe pas non plus sur la valeur du pouvoir amplificateur, l'échauffement étant uniforme sur toute la longueur de la tige. Enfin, l'extrémité de la pointe n'est pas sur la droite joignant l'axe de rotation au réticule : les déplacements verticaux de celui-ci ne sont pas rigoureusement proportionnels aux déplacements de l'extrémité de la pointe. Pour les épaisseurs étudiées, inférieures à $0^{cm},15$, le calcul montre que la proportionnalité peut être admise à $\frac{1}{2000}$ près et que le coefficient amplificateur est égal à $\frac{1}{500}$ près à celui que l'on obtient empiriquement, en mesurant l'épaisseur de lames de verre, planes et à faces parallèles, d'épaisseurs comprises entre $0^{cm},2$ et $0^{cm},4$, connues à $1^{\mu}$ près [1].

---

[1] La relation exacte entre les déplacements verticaux $h$ de la pointe

Les méthodes employées sont de trois sortes, suivant la nature des grains de poussière :

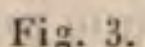
1° Particules solides extrêmement fines, incorporées, restant en suspension, au moins pendant un temps considérable ;

2° Particules plus denses que le liquide, déposées assez rapidement ;

3° Particules moins denses que le liquide ou insubmersibles, flottant à la surface.

Le premier procédé utilise les courants de toute la masse liquide, le deuxième les vitesses horizontales centripètes au voisinage de la paroi du fond, le troisième les vitesses horizontales centrifuges de la surface libre.

6. *Première méthode : Particules incorporées extrêmement fines, participant à la circulation. Gaine sans poussières au contact des corps solides chauds* (*observation par transparence*). — Un corpuscule solide, de densité égale à celle du liquide, assez petit pour que ses dimensions soient négligeables par rapport aux rayons de courbure des filets liquides qui l'entraînent, peut être


Fig. 3.



Grandeur naturelle. Spermaceti.
Temp. : 80° env. Épaisseur : $1^{mm},1$.

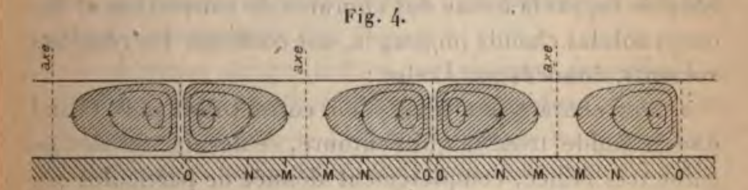
regardé comme ayant exactement le même mouvement que la particule liquide qu'il remplace. Dans le cas actuel, des grains isolés de $20^{\mu}$ environ de diamètre conviennent très bien (grains de lycopode), à condition qu'il y en ait assez peu pour qu'on puisse les suivre individuellement.

Nous verrons, dans la troisième Partie, quelle application de ce procédé a été faite aux mesures d'ordre cinématique.

Les particules dont il va être question seront beaucoup plus fines et en quantité considérable : il s'agit donc de liquides rendus troubles par des particules solides imperceptibles à l'œil nu. Quand la nappe liquide est constituée par un tel milieu, l'observation *par transparence*, à l'aide d'une cuve de verre chauffée et éclairée uniformément par en dessous, révèle que *les particules solides impalpables entraînées sur les filets liquides ne sont pas réparties uniformément dans toute la masse*.

La *fig*. 3 montre l'aspect que présente la nappe cellulaire par transparence ([1]) et la *fig*. 4 la répartition des

Fig. 4.




particules solides qui en résulte dans une coupe verticale idéale à travers une rangée de cellules régulières :

Dans chaque cellule, les particules solides occupent uniquement les filets internes; les filets extérieurs sont absolument limpides et l'observation microscopique montre que la transition est très brusque entre les parties troubles et les régions dénuées de particules. Ces dernières sont limitées, dans la partie centrale, par une espèce

([1]) Ce mode d'observation est, en somme, la généralisation de l'expérience microscopique de E.-H. Weber. Les formes cellulaires sont d'ailleurs peu régulières : le verre étant mauvais conducteur, le flux de chaleur est loin d'être uniforme; mais le caractère général de la circulation obtenue avec une cuve métallique subsiste. La grande difficulté est d'éviter le dépôt des particules solides qui s'effectuerait, comme on le verra bientôt, au centre des cellules et masquerait la partie transparente axiale.

L'épreuve photographique fournie pour la *fig*. 3 a été partiellement retouchée pour en permettre la reproduction : dans cette retouche, les cloisons transparentes ont été élargies, surtout à gauche et en bas.

d'hyperboloïde à une nappe, et, le long de la *cloison* intercellulaire, par une lame verticale plane très peu épaisse; cette dernière, par transparence, donne un liséré translucide très étroit (OO), dessinant le contour polygonal des cellules, tandis que la partie axiale donne une tache centrale (MM) transparente, lentement dégradée (MN); la partie la plus opaque est la projection des portions telles que NO.

Un petit nombre de faits de cette nature avaient été déjà signalés dans les gaz contenant des particules solides en suspension ([1]). Lodge en a montré le premier la généralité, et a fait des expériences sur des liquides troubles. Celles que j'ai moi-même effectuées, en variant de beaucoup de façons la forme des courants de convection et des corps solides chauds immergés, ont confirmé les résultats suivants, énoncés par Lodge :

1° Au contact immédiat d'un corps solide plus chaud que le fluide trouble qui l'entoure, ce dernier forme une gaine très mince, complètement dénuée de particules solides;

2° Cette gaine est particulièrement tranchée et nette quand les courants de convection sont parallèles à la surface solide;

3° Quand les filets chauds ascendants quittent la surface solide, ceux d'entre eux qui forment la continuation de la gaine restent, comme elle, dénués de particules sur tout leur trajet, ce qui résulte simplement de ce que les corpuscules solides se meuvent *avec* les filets liquides. Ce prolongement de la gaine formera, par exemple, un *plan* vertical ascendant au-dessus d'un objet solide chaud ayant

---

([1]) TYNDALL, *Proc. Roy. Inst.*, t. VI, p. 3; 1870; Lord RAYLEIGH, *Proc. Roy. Soc.*, 21 décembre 1882; O.-J. LODGE et J.-W. CLARK, *Proc. Phys. Soc. of L.*, t. VI, avril 1884, etc. Tous ces auteurs, ayant opéré sur des gaz violemment illuminés, où les grains de poussière seuls s'éclairent, emploient l'expression de *gaine sombre, plan sombre* (*black coat, dark plane*). Dans mes observations par transparence, la gaine, au contraire, est seule translucide.

une arête rectiligne supérieure. C'est ce plan qui a été d'abord observé par Tyndall, en le visant par la tranche; Lodge, le premier, a montré l'existence de la gaine qu'il ne fait que prolonger.

L'explication de ces faits semble nécessiter l'introduction des forces thermiques de Maxwell. Lodge en a ébauché une théorie. Sa discussion serait étrangère au sujet de ce travail. Il suffit de constater que les faits expérimentaux actuels s'accordent avec ceux qui ont été signalés par Lodge : Le fond de la cuve, paroi chaude balayée par des courants tangentiels, sera revêtu d'une gaine dénuée de particules, et tous les filets fermés, qui constituent cette gaine dans la partie inférieure de leur trajet, resteront nécessairement limpides sur tout leur parcours. C'est bien ce que représente la *fig.* 4.

7. *Emploi de poussières métalliques lamellaires : Modelé de la surface limitant la région dénuée de particules solides.* — L'observation par transparence, à travers une cuve de verre, était nécessaire pour mettre en évidence l'inégale distribution des particules solides impalpables dans la masse liquide. Revenons à l'appareil décrit avec cuve métallique : la propriété énoncée a pu être utilisée d'une façon tout à fait différente, en employant des particules solides de nature spéciale. Elles doivent être opaques et très brillantes, de façon à donner une réflexion métallique de la lumière qui tombe normalement sur elles et, de plus, être de forme lamellaire, de façon que la surface réfléchissante s'oriente tangentiellement aux filets liquides qui transportent ces particules. Si l'on ajoute la condition de faible densité, pour que les particules restent longtemps en suspension, on trouve que le choix des poudres impalpables est très restreint. Les deux seules qui aient donné de très bons résultats sont l'aluminium et le graphite gris d'acier.

Grâce à la transparence des filets extérieurs, l'aspect est le même que si ces petites lamelles brillantes tapissaient

d'un miroir métallique dépoli et continu la surface limitant la région couverte de hachures dans la *fig.* 4. Cette surface réfléchit plus ou moins la lumière diffuse, suivant l'inclinaison de ses différentes parties sur l'horizon. C'est donc un véritable modelé de cette surface que l'on obtient, très saisissant quand on a en plus la sensation du mouvement permanent de cette nappe brillante, comme engendrée constamment par le mouvement des particules décrivant chacune de ses sections azimutales. La *fig.* 5 montre

Fig. 5.



Grandeur naturelle. Spermaceti. Particules brillantes : graphite.
Temp. : 100°. Épaisseur : 810$^{\mu}$.

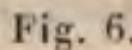
la finesse des détails obtenus. On remarquera le cratère ascendant central de chaque cellule, avec l'aspect étoilé que lui donne la différenciation des azimuts, et la descente brusque, abrupte, de part et d'autre des *cloisons* planes verticales intercellulaires.

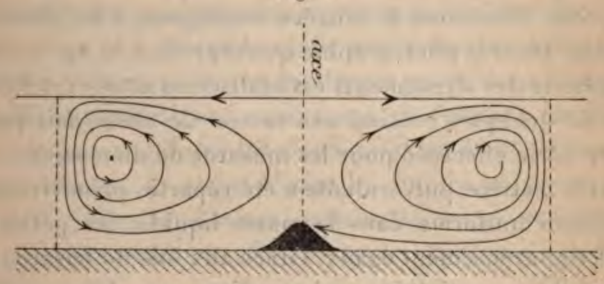
Pour la photographie, l'éclairement intense du liquide est obtenu par un faisceau de lumière parallèle horizontal (héliostat ou arc électrique) réfléchi par un miroir fixe, de façon à tomber sous une incidence faible à la surface du liquide. Le même mode d'éclairage s'applique aux deux autres procédés utilisant des particules solides.

Si cette méthode convient parfaitement pour une étude descriptive des formes, puisqu'elle révèle les déformations les plus délicates des filets liquides, elle a, pour des mesures de dimensions, l'inconvénient de salir le liquide d'une proportion notable de matières étrangères, ce qui

peut en modifier les propriétés d'une façon inconnue, équivaloir par exemple à un accroissement de viscosité. Ce reproche ne s'applique pas aux deux autres méthodes.

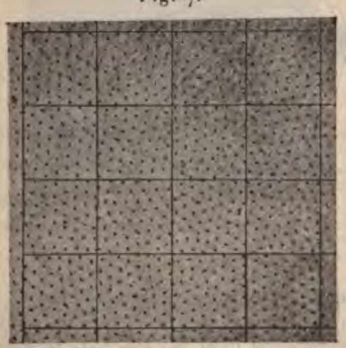
8. *Deuxième méthode : Particules solides, plus denses que le liquide, déposées.* — A moins d'être en


Fig. 6.




poudre absolument impalpable, des particules solides plus denses que le liquide se déposent en général assez vite. Le grain plus lourd passe sur des filets de plus en plus longs, en décrivant une sorte de spirale (*fig.* 6) dont le nombre de spires peut être considérable. Le frottement contre la paroi du fond ralentit de plus en plus le corpus-

Fig. 7.



Grandeur naturelle. Spermaceti.
Temp. : 100°. Épaisseur : 440μ.

cule dans la partie inférieure de son trajet, jusqu'à ce qu'enfin il s'arrête tout à fait : les courants centripètes

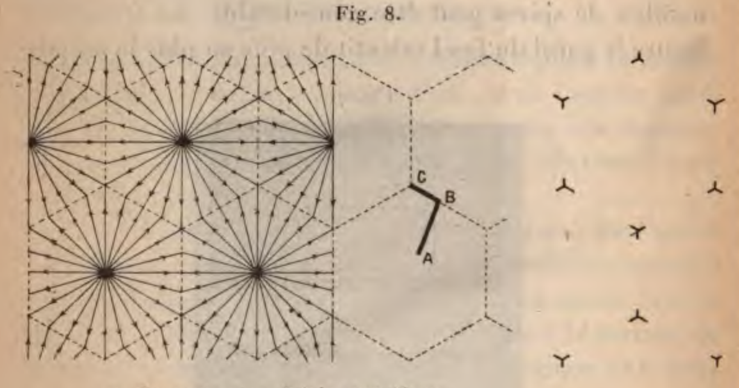
l'entraînent nécessairement au centre, où se forme un petit tas régulier de corpuscules déposés.

Si l'on suppose le régime permanent limite établi, c'est-à-dire l'assemblage de cellules hexagonales régulièrement alignées, ces petits tas pulvérulents formeront un quinconce parfaitement régulier : ils seront équidistants, alignés sur trois directions de rangées rectilignes, à 60° l'une de l'autre. Dans la photographie que reproduit la *fig.* 7, cette régularité des alignements est réalisée au moins sur l'étendue de quelques centimètres carrés. Ce cliché fait partie d'une série effectuée pour les mesures de dimensions.

Si la matière pulvérulente a été répartie primitivement de façon uniforme dans la masse liquide, les petits tas sont rigoureusement égaux. Grâce aux lois du hasard, une très faible quantité de poudre suffit pour qu'il y en ait au moins quelques grains dans chaque cellule. La méthode s'applique donc à des liquides presque purs.

9. *Troisième méthode : Particules flottantes*. — Les filets liquides tangents à la surface libre ne sont autres

Fig. 8.




*a*. Courants superficiels centrifuges.
*b*. Trajet brisé, suivant ABC, d'une particule flottante.
*c*. Enregistrement final des sommets ternaires.

que les rayons rectilignes centrifuges de chaque hexagone régulier composant le réseau polygonal (*fig.* 8, partie *a*).

Si une particule solide moins dense que le liquide ou

bien insubmersible, un grain de lycopode par exemple, vient à tomber en A, à la surface de la nappe liquide, cette particule, de A en B, suivra d'abord le filet superficiel centrifuge sur lequel elle est tombée, avec la vitesse même des éléments liquides qui le parcourent. Arrivé sur le côté du polygone cellulaire en B, le grain de lycopode abandonnera le filet liquide, qui plonge en ce point, et sera entraîné avec une vitesse très diminuée sur le côté même du polygone, puisque de part et d'autre, en chaque point, deux courants superficiels rectilignes convergent en formant un angle obtus : la résultante des deux vitesses étant désormais seule efficace, le grain décrira le côté du polygone suivant BC jusqu'au sommet ternaire C, où il s'arrêtera : c'est évidemment, en effet, sa seule position d'équilibre stable.

Le dispositif opératoire est le suivant : projeter un nuage de lycopode sur la surface liquide, puis, un instant très court après, photographier instantanément cette sur-

Fig. 9.



Grandeur naturelle. Spermaceti. Particules flottantes : lycopode. Temp. : 100°. Épaisseur : 970$^{\mu}$.

face. Si l'intervalle est tel que les particules aient eu le temps de décrire la première partie de leur chemin brisé, ces particules figureront le réseau polygonal superficiel par un dessin d'une extrême finesse, formé de points juxtaposés (*fig.* 9). Si l'on attend trop longtemps, tous les grains seront déjà rassemblés aux sommets et l'on n'aura

plus que l'enregistrement de ces sommets par des petits tas de lycopode.

La pratique indique quel intervalle de temps, une fraction de seconde, il faut laisser écouler entre l'instant où l'on presse sur la poire pulvérisatrice et celui où l'on presse sur la poire pneumatique de l'obturateur photographique.

Cette méthode n'a pas servi effectivement à des mesures précises, parce que l'instabilité même du phénomène utilisé rend la technique opératoire délicate et les insuccès nombreux. Mais il a paru utile de la signaler, parce qu'à défaut de la méthode optique, absolument sûre et bien plus commode d'ailleurs, qui sera décrite dans la deuxième Partie, elle eût pu donner des résultats précieux, pour l'enregistrement du réseau polygonal.

10. *Résultats numériques des mesures de dimensions. Première série (première méthode).* — Cette série est citée comme premier renseignement obtenu sur la loi des épaisseurs. Le peu de précision des résultats tient, en plus du défaut de la méthode, déjà indiqué, à ce que le réglage d'horizontalité était évidemment imparfait (la pente est très apparente sur les clichés).

Malgré ces réserves, cette série a fourni un résultat intéressant : si l'on désigne par S la surface du polygone cellulaire et par $e$ l'épaisseur de la nappe liquide, la loi approchée de l'influence de l'épaisseur sur les dimensions transversales est que $\sqrt{S}$ varie proportionnellement à l'épaisseur $e$; en d'autres termes, les prismes cellulaires seraient semblables, quelles que soient leurs dimensions linéaires ([1]).

Pour six épaisseurs différentes, dont les extrêmes étaient $0^{mm},352$ et $1^{mm},040$, les valeurs numériques obtenues pour le rapport $\frac{\sqrt{S}}{e}$ sont comprises entre 2,66 et 2,88, sans qu'il

([1]) M. A. Guébhard (*loc. cit.*, p. 110) avait aussi trouvé cette simple proportionnalité comme influence approchée de l'épaisseur, dans le cas des tachetages de plaques voilées.

semble y avoir d'écarts systématiques. Mais l'irrégularité même des écarts montre que l'on ne peut compter, dans cette série, sur une précision supérieure à $\frac{1}{10}$.

11. *Deuxième série (seconde méthode). Loi de l'épaisseur.* — Les résultats de cette série offrent une sécurité bien plus grande, d'abord par la méthode elle-même, qui laisse le liquide presque pur, le dépôt de la petite quantité de graphite employée étant complet lors du cliché, et aussi par la rigueur du réglage d'horizontalité et la plus grande précision des mesures d'épaisseur, assurées par divers perfectionnements apportés à la technique opératoire.

*Grossissements compris entre* 1,000 *et* 1,001.

| Numéros des clichés. | $e$. | S. | $\frac{\sqrt{S}}{e}$. | $\frac{e}{\lambda}$ (1). |
|---|---|---|---|---|
| | mm | mmq | | |
| 218..... | 0,440 | 1,912 | 3,14 | 0,296 |
| 220..... | 0,570 | 3,32 | 3,19 | 0,291 |
| 217..... | 0,644 | 4,66 | 3,30 | 0,281 |
| 221..... | 0,700 | 5,68 | 3,40 | 0,274 |
| 222..... | 0,853 | 10,33 | 3,76 | 0,247 |

Cette série donne un résultat extrêmement net pour la loi des dimensions : la loi de proportionnalité rigoureuse ne peut être admise. Si l'on porte, par exemple, les valeurs de $e$ en abscisses et les valeurs de $\frac{e}{\lambda}$ en ordonnées, on obtient des points se plaçant très bien sur une même courbe voisine d'une droite. Cette régularité des variations de $\frac{e}{\lambda}$ exclut, cette fois-ci, les erreurs accidentelles :

Pour le liquide étudié, à la température de 100°, la loi des dimensions transversales n'est pas la simple proportionnalité à l'épaisseur : *la surface croît notablement*

(1) Dans la dernière colonne, λ désigne comme précédemment la distance moyenne de deux centres de cellules contiguës; en supposant le réseau composé uniquement d'hexagones réguliers, on a

$$\lambda = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{3}}\sqrt{S}.$$

*plus vite que le carré de l'épaisseur* : $e$ variant du simple au double, le quotient $\frac{\sqrt{S}}{e}$ croît de 3,14 à 3,76.

Les mesures ultérieures plus précises effectuées avec le second appareil, en employant les procédés optiques, confirmeront ce résultat, non seulement pour le sens, mais pour l'ordre de grandeur de la variation.

## DEUXIÈME PARTIE.

### ÉTUDE OPTIQUE DE LA SURFACE LIBRE. — MÉTHODES D'EXAMEN QUI EN DÉRIVENT.

1. Dans une nappe liquide, siège de la circulation permanente décrite, les surfaces isobares ne sont plus des plans horizontaux; en particulier, la surface libre n'est pas plane : les dépressions et les soulèvements qu'elle présente, par rapport au niveau moyen, sont régulièrement distribués et en relation simple avec la circulation interne, le sens de cette relation pouvant d'ailleurs être facilement prévu; mais, au point de vue expérimental, leur ordre de grandeur reste très faible, de $0^{\mu},5$ au plus pour une épaisseur de $1^{mm}$, dans les conditions les plus favorables. Il n'y avait donc pas à s'en préoccuper dans les mesures d'épaisseur effectuées avec une erreur moyenne de $2^{\mu}$ ou $3^{\mu}$. Toutefois, les courbures sont déjà assez prononcées pour que l'on s'aperçoive du défaut de planéité, en regardant, sous une incidence très oblique, l'image d'objets rectilignes, la surface libre formant miroir : l'image paraît régulièrement ondulée.

Dans le régime permanent limite, la surface libre offre exactement les mêmes éléments de symétrie que la circulation interne : son étude purement géométrique, sans que l'on sache rien de la circulation, eût donc conduit à définir exactement la même périodicité.

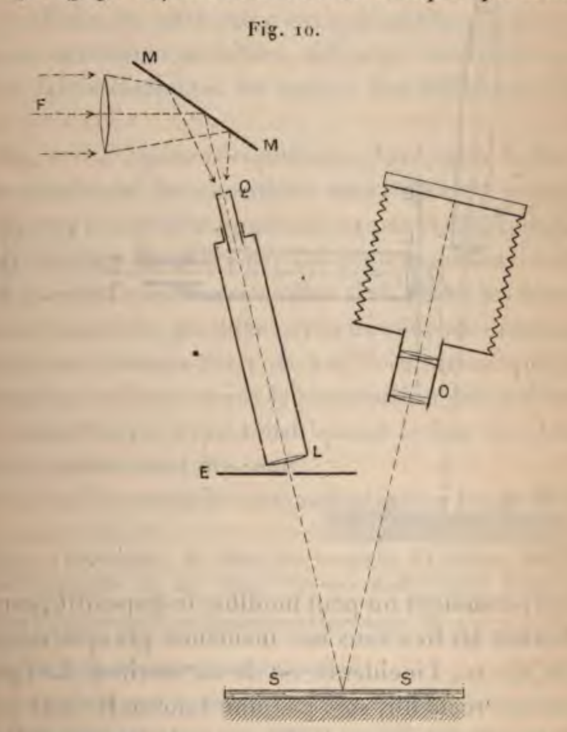
Cette étude a été faite par des procédés optiques très variés, plusieurs d'entre eux, d'ailleurs, nécessitant des

dispositions expérimentales communes. La plupart ont eu leurs résultats enregistrés photographiquement.

2. *Première méthode optique. Déformation des images d'un réseau quadrillé par réflexion sur la surface libre.* — Le dispositif consiste à faire en sorte que chaque point de l'image soit fourni par une surface réfléchissante aussi petite que possible. Une telle correspondance ponctuelle est nécessaire, pour que les inégalités de la surface ne se compensent pas en moyenne [1].

L'objet (*fig.* 10) est une toile métallique quadrillée Q

Fig. 10.

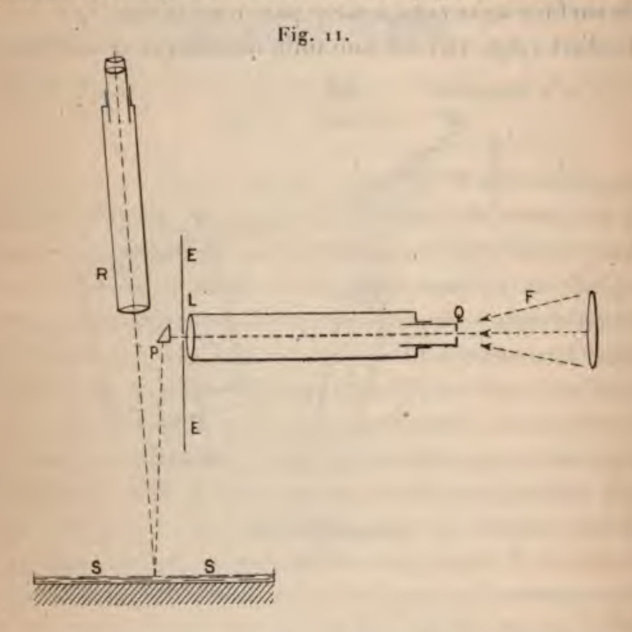



à mailles carrées très régulières et très fines, placée dans le plan focal d'une lentille collimatrice L; ce réseau est

[1] C'est, en somme, l'application à l'étude des petites déformations d'une surface plane d'une des méthodes employées par Foucault pour les miroirs concaves des télescopes (*Ann. de l'Obs. de Paris*, t. V; 1858).

éclairé vivement par un faisceau convergent F (soleil ou arc électrique) qu'un miroir M renvoie dans la direction de l'axe optique du collimateur. Immédiatement au-dessous de la lentille collimatrice, on a disposé un écran E ne présentant qu'un trou circulaire de $0^{mm},5$ de diamètre. La distance $d$, comptée sur l'axe optique, comprise entre ce diaphragme et la surface libre, doit être au moins égale à la surface focale $f$ de la lentille L. La *fig.* 11 montre suffi-

Fig. 11.




samment comment on peut modifier le dispositif pour que la réflexion ait lieu sous une incidence presque normale; dans la *fig.* 10, l'incidence est de 15° environ. Le faisceau réfléchi est recueilli, soit par une lunette R, soit par un objectif photographique O. Dans les deux cas, on met au point l'image du grillage en remplaçant le liquide par un miroir plan.

Si l'on néglige les phénomènes de diffraction par le petit trou E, on voit qu'à chaque point de l'objet correspond un faisceau incident parallèle très étroit, ayant pour

section horizontale un petit cercle de diamètre égal à celui du petit trou de E. La surface réfléchissante utilisée pour la formation de l'image de ce point a les mêmes dimensions. Si les accidents de la surface S n'ont pas une étendue trop petite, les déformations de l'image du réseau quadrillé correspondront aux courbures de chacun des points de cette surface libre. En particulier, les mailles seront reserrées dans les portions correspondant à une cuvette concave (1). La distance $d$ devra être assez grande pour que les pinceaux élémentaires soient bien séparés, avant de se réfléchir. Enfin, la méthode n'est applicable que pour des courbures extrêmement faibles, telles que la mise au point à l'infini laisse distinctes les images des différents fils du réseau.

En fait, à 100°, pour le liquide employé, avec le flux de chaleur maximum, les courbures sont déjà trop grandes : les différents fils du réseau ne restent pas distincts dans les portions d'image données par les régions concaves de la surface. Dans les conditions où l'on était placé, les mesures devenaient possibles quand le rayon de courbure minimum des cuvettes concaves était de $200^{cm}$. C'est ce qui avait lieu quelques minutes après la suppression du courant de vapeur dans l'étuve, c'est-à-dire quand le flux de chaleur avait très notablement diminué.

En résumé, la méthode, si commode dans le cas où l'on

---

(1) Soit $\varepsilon$ l'écartement de deux fils contigus du réseau quadrillé. L'une des directions des fils étant supposée dans le plan d'incidence, l'écartement des points d'incidence correspondants est $\varepsilon \frac{d}{f} \frac{1}{\cos i}$ dans ce plan et $\varepsilon \frac{d}{f}$ dans la direction perpendiculaire.

Soit $1 + \alpha$ l'écartement de deux fils contigus sur l'image déformée, en prenant pour unité celui que l'on obtient par réflexion sur un miroir plan. L'angle des deux rayons réfléchis est $\frac{\varepsilon}{f}(1+\alpha)$, l'angle des normales $\frac{\varepsilon}{f}\frac{\alpha}{2}$. Si $\varepsilon$ était infiniment petit, le rayon de courbure serait, dans le plan d'incidence, par exemple :

$$\varepsilon \frac{d}{f} \frac{1}{\cos i} : \frac{\varepsilon}{f} \frac{\alpha}{2} = \frac{2d}{\cos i} \frac{1}{\alpha}.$$

n'a que de très grands rayons de courbure, est insuffisante dans le cas actuel : elle ne laisse même pas soupçonner les crêtes convexes qui séparent, comme nous le verrons, les cuvettes concaves les unes des autres.

Cependant, ce premier procédé optique a conservé un intérêt qualitatif : en rendant la circulation intérieure apparente à l'aide de particules solides en suspension, on a pu diaphragmer la surface de façon à n'utiliser qu'une seule cellule à la fois, et constater alors que c'est bien la partie centrale qui forme une cuvette concave : *à chaque centre d'ascension interne correspond un centre de dépression de la surface libre.* C'est bien le sens que l'on pouvait prévoir : l'afflux centripète des couches inférieures de la cellule, ayant à vaincre le frottement à la paroi du fond, ne peut se faire qu'à l'aide d'une pression motrice effective. La tension superficielle, à elle seule, provoque déjà une dépression au centre des cellules et un excès de pression sur les lignes de faîte qui séparent les cuvettes concaves les unes des autres.

3. *Deuxième méthode optique. Courbes de niveau de la surface libre à l'aide de franges d'interférence.* — Les premiers résultats relatifs à la forme de la surface libre indiquaient l'intérêt d'une étude directe de ses courbes de niveau, à l'aide de franges d'interférence produites, dans l'air, entre la face inférieure d'une lame de verre plane et horizontale et la surface du liquide. Dans ce but, afin de pouvoir opérer avec des différences de marche notables, de l'ordre de $2^{mm}$, on a choisi comme source monochromatique intense une des raies données par l'arc électrique jaillissant dans le vide entre deux électrodes de mercure, sous la forme même que lui ont donnée MM. Ch. Fabry et A. Pérot (¹).

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1156; 1899, et *Journal de Physique*, t. IX, p. 369; 1900. Avec les absorbants que ces auteurs ont indiqués, on peut, par exemple, ne conserver que la raie verte $\lambda = 0^{\mu},54607$, pour l'observation directe, ou la raie bleue $\lambda = 0^{\mu},43583$ pour la photographie.

L'observation de ces franges à l'œil nu a été relativement facile; mais leur enregistrement par la photographie a présenté de grandes difficultés. Si régulières, en effet, que soient la circulation permanente et la forme de la surface libre qui en résulte, il est pratiquement irréalisable d'obtenir l'immobilité complète des franges, car elles traduisent les plus petites déformations résultant des moindres courants d'air superficiels ou des moindres perturbations thermiques à l'intérieur de la lame liquide. La protection la plus efficace a permis de poser jusqu'à $0^s,2$ sans trop d'insuccès dus à l'agitation irrégulière des franges, mais cette limite serait difficilement dépassée.

Le problème optique était donc de satisfaire à la fois à une intensité photographique suffisante et à une bonne visibilité des franges. Les conditions optimum étant contradictoires, il a fallu prendre des conditions moyennes.

**Source.** — Le dispositif de l'éclairage en lumière incidente parallèle est celui de l'appareil de Desains. Le tube de MM. Pérot et Fabry, disposé latéralement, est encastré dans une boîte opaque ne laissant sortir la lumière que dans la direction où elle est utilisée : une lentille convergente à court foyer forme l'image de l'arc sur un petit prisme isoscèle rectangle convenablement diaphragmé. Sur le trajet de ce faisceau horizontal est interposée une cuve à solution acide de sulfate de quinine qui suffit, comme l'ont indiqué MM. Pérot et Fabry, à rendre la lumière monochromatique pour la photographie ($\lambda = 0^\mu,43583$), en absorbant les raies plus réfrangibles dans le violet et l'ultra-violet.

**Choix de la lentille et du diaphragme.** — Pour l'intensité, il faut utiliser la plus grande partie possible du faisceau conique divergent réfléchi par le prisme; comme la surface à éclairer en lumière parallèle n'est que de quelques centimètres carrés, il est inutile de prendre une lentille à long foyer comme celles des appareils ordinaires de Fizeau ou de Desains. Toutes choses égales, l'éclairement par unité de surface sera inversement proportionnel

au carré de la distance focale. Mais, pour conserver une netteté égale des franges, il faudra réduire la surface du diaphragme du prisme dans le même rapport que la surface de la lentille.

Les conditions les plus favorables, avec des différences de marche de l'ordre de $1^{mm}$, ont conduit à adopter un diaphragme circulaire de $0^{cm},2$ de diamètre et une lentille simple de $19^{cm}$ de distance focale, de $9^{cm}$ de diamètre, dont on peut, par conséquent, encore diaphragmer les bords.

**Objectif et grossissement.** — Le diaphragme du petit prisme est placé dans le plan focal de la lentille, et à $0^{cm},5$ de son axe optique, qui a été réglé rigoureusement vertical. De cette façon, le faisceau de retour, réfléchi par la nappe liquide, passe exactement à côté du prisme et est reçu tout entier par l'objectif photographique à axe vertical placé immédiatement au-dessus.

On peut varier le grossissement, en particulier en faisant varier la distance entre la lentille collimatrice et la cuve. A durée de pose égale, l'intensité photographique sera d'autant plus grande que le grossissement sera plus faible. Toutefois, il y aurait inconvénient à photographier les franges à une échelle très réduite, si l'on veut obtenir un dessin net de leurs formes extrêmement contournées, sans faire disparaître la finesse des détails. Les meilleures séries d'épreuves ont été obtenues avec un objectif de $20^{cm}$ de distance focale, réglé pour un grossissement linéaire égal à 1,19.

**Lame de verre et trépied.** — La lame de verre, plane, à faces parallèles, est carrée, de $4^{cm}$ de côté et épaisse de $0^{cm},6$. Elle est encastrée, à l'aide d'un simple liège, dans une couronne métallique, elle-même solidaire d'un grand trépied à vis calantes. Ces vis reposent sur un support massif en bois, de forme annulaire, entièrement circonscrit à l'appareil à plateau déjà décrit, dont il est complètement indépendant. L'ensemble de la lame et de son support constitue ainsi une sorte de couvercle recouvrant la cuve, et la circulation de l'air situé au-dessus du liquide

chaud ne peut avoir lieu que par l'interstice étroit cylindrique ménagé entre les parois latérales de la cuve et le rebord du trépied. C'est ce mode de protection qui permet d'obtenir l'immobilité presque complète des franges [1].

Dans l'intervalle compris entre la lentille collimatrice et le trépied, on a disposé une lame de verre plane, à faces parallèles, mobile autour d'un axe horizontal, pouvant être à volonté inclinée à 45° dans une position réglée par un butoir, ou relevée verticalement. Cette glace renvoie horizontalement le faisceau réfléchi et permet l'observation directe des franges à l'aide d'une lunette à court foyer, mais les images sont doublées. On peut donc suivre à l'œil les déformations des franges et les photographier quand elles offrent un aspect intéressant; en général, on prend le temps de relever la glace pour ne pas perdre inutilement de la lumière.

**Obturateur photographique.** — Il a fallu renoncer à toute espèce d'obturateur mécanique à ressort ou à détente, fixé sous l'objectif. La trépidation légère du déclic se transmettait en effet, par l'intermédiaire des supports, à la

---

(1) Le seul inconvénient de ce dispositif est l'échauffement par rayonnement de la lame de verre et de toutes les pièces métalliques massives du trépied. Toutefois, la forme même du trépied, centré sur l'axe de la cuve, assure une dilatation presque uniforme dans le sens vertical, et le léger déréglage d'horizontalité de la lame peut être corrigé d'après l'aspect même des franges (ce réglage d'horizontalité est fait par un procédé d'autocollimation facile à imaginer, à l'aide d'une lunette à réticule très éloignée et d'un bain de mercure auquel on substitue ensuite la lame de verre). Il subsistait d'ailleurs souvent une légère inclinaison de la lame de verre, visible dans un grand nombre de clichés. La lame ne restant même pas rigoureusement plane, à cause d'inégalités inévitables dans sa dilatation par rayonnement, les franges obtenues ont presque toujours un aspect qui ne rend pas compte de la parfaite régularité des courbes de niveau réelles de la surface liquide. Ces irrégularités apparentes disparaissent toutefois en grande partie dans l'interprétation adoptée, où l'on regarde la lame comme plane, mais non horizontale. Pour le réglage de la lame et la détermination des différences de marche employées, les vis du trépied, du pas de $0^{mm},750$, étaient munies de cercles divisés mobiles devant de petites réglettes fixes divisées en pas.

couche d'air interposée entre le liquide et la lame de verre, et au liquide lui-même. Les franges subissaient une légère saccade, d'ailleurs de courte durée. On a adopté, pour éviter cet inconvénient, un obturateur entièrement indépendant de l'appareil : c'est un grand disque circulaire de carton, vertical, mobile dans son propre plan en tournant autour d'un axe horizontal. Ce disque est placé entre la source lumineuse et la première lentille; il est percé d'une fenêtre occupant un secteur dont l'angle a été déterminé de façon à donner une pose d'environ $0^s,2$, quand le disque, abandonné à lui-même sans vitesse initiale, avec la fenêtre en bas, tourne sous l'action seule de la pesanteur, par suite de l'excentricité du centre de gravité. L'obturateur ordinaire, placé devant l'objectif, est d'ailleurs conservé, pour éviter de voiler les plaques; il suffit de l'ouvrir quelques secondes avant de manœuvrer le disque. Après la pose, on arrête le disque à la main et on l'arme à nouveau.

**Mesures faites sur les clichés.** — La plupart des clichés obtenus sont à la limite de visibilité, bien qu'ils aient été *poussés* le plus possible au développement (1). On s'est borné en général à compter sur chacun d'eux le nombre de franges comprises en moyenne entre un sommet et un centre de dépression voisin. Pour tenir compte de l'inclinaison de la lame de verre, on a opéré comme il suit :

1° Si l'inclinaison est suffisante pour que la direction de l'horizontale du plan de verre soit très évidente (longues franges parallèles cannelées, comme celles de la *fig.* 14), il suffit de mesurer les plus grandes différences de cotes en se déplaçant sur une droite parallèle à cette direction.

2° Si l'inclinaison est faible, on a des courbes fermées, à symétrie senaire, mais presque circulaires, entourant les ombilics concaves, centres de dépression, et d'autres courbes fermées, d'allure triangulaire, entourant les som-

(1) On a dû choisir pour la *fig.* 12 un des clichés qui pouvaient supporter la reproduction typographique; malheureusement, c'est un de ceux où les franges sont le moins régulières.

mets (¹). En comptant, par exemple, le nombre de franges comprises entre un sommet ternaire et les trois ombilics concaves voisins, la moyenne est indépendante de la légère inclinaison de la lame de verre.

**Résultats qualitatifs : Description topographique de la surface libre.** — Les centres de cellules sont, ainsi qu'on l'a déjà dit, des *ombilics* concaves, centres de dépression; chaque sommet du contour polygonal est un *sommet* topographique. Ce contour lui-même est formé de *lignes de faîte* séparant les différents *bassins* les uns des autres. Le milieu de la ligne joignant deux sommets voisins est un *col* dont la cote, à partir de l'ombilic, est égale au moins aux trois quarts de la différence totale de cotes entre l'ombilic et les sommets. La courbure concave de la *crête*, d'un sommet au sommet voisin, est donc très peu prononcée; au contraire, la courbure convexe dans un plan ver-

---

(¹) Il arrive qu'un *mamelon* accidentel, occupant la place d'un sommet ternaire, présente un nombre exagéré de franges; on a alors simplement un ménisque capillaire dû à un grain de poussière flottant:

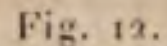


Fig. 12.



Cliché : $\zeta_{52}$.
Grossissement : 1,19. — Spermaceti.
Température : 85°,4. — Épaisseur : $e = 1^{mm},20$.

on a vu, dans la première Partie, qu'un corpuscule flottant va précisément occuper un sommet ternaire. C'est le cas des trois mamelons marqués de points de repère dans la photographie reproduite (*fig.* 12).

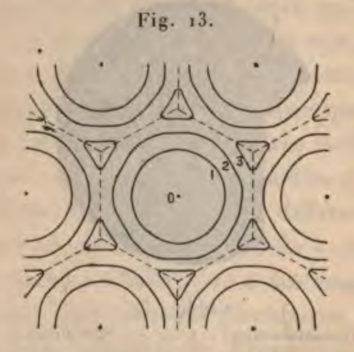
tical normal à la crête, en passant d'un *versant* à l'autre, est très forte.

Enfin, pour aller d'un ombilic concave à un autre contigu au premier, on suit une *ligne de thalweg*; ces *vallées* sont d'ailleurs extrêmement peu dessinées et le thalweg va en s'évanouissant près de chaque ombilic (¹).

**Résultats numériques.** — Quatre clichés seulement ont été pris dans l'état permanent, avec l'épaisseur de $0^{mm},93$, la vapeur passant en excès dans l'étuve. Il se trouve qu'ils sont parmi les meilleurs pour la régularité des franges et l'horizontalité de la lame de verre. Tous les autres ont été obtenus pendant le refroidissement spontané de l'appareil par rayonnement, avec un flux de chaleur plus faible, et à des températures diminuant de moins en moins vite à partir de 100°. Comme le premier appareil ne comportait aucun dispositif pour la mesure des températures du liquide et des flux de chaleur, on s'est borné à noter, pour chaque cliché, le temps écoulé depuis la suppression du courant de vapeur dans l'étuve. On a noté aussi l'époque

(¹) La *fig.* 13 a été dessinée d'après l'interprétation fidèle des photo-

Fig. 13.



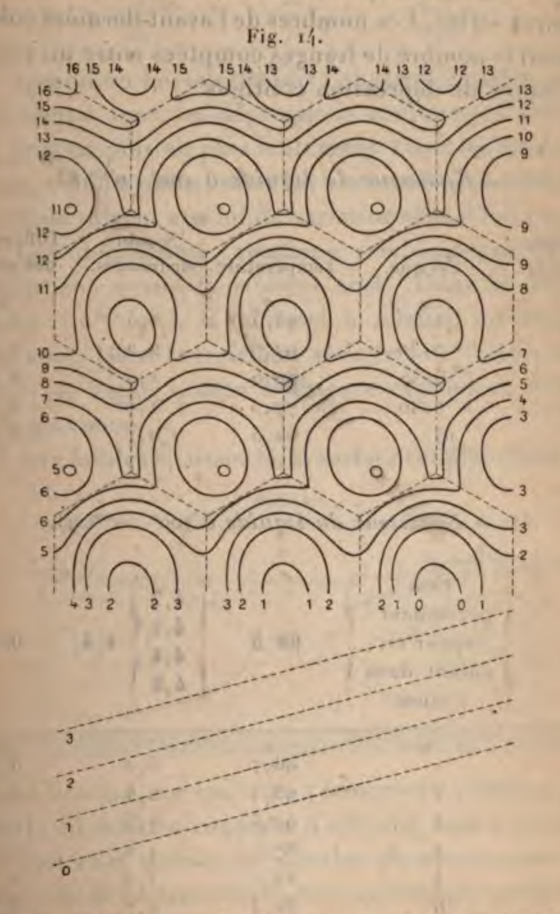

graphies, dans le cas hexagonal parfaitement régulier. La *fig.* 14 montre ce que donnent les mêmes courbes de niveau quand la surface plane de verre a été légèrement inclinée. Cette inclinaison très faible suffit à faire disparaître les courbes fermées entourant les sommets ternaires.

de la solidification, survenue vingt-cinq minutes, à très peu près, après le commencement du refroidissement. Le spermaceti employé se solidifiait à 46°. On a admis que la chute de température de 100° à 46° avait eu lieu, en vingt-

---

Les formes des franges que l'on obtient le plus souvent sont tout à fait analogues à celles de cette *fig.* 14. Mais la cinquième méthode optique,

Fig. 14.




où l'on observe les franges formées entre les deux faces de la lame liquide elle-même, donne seule une telle régularité dans la répétition indéfinie du même motif.

cinq minutes, suivant la même loi que la chute observée ultérieurement, en quatre heures environ, pour le second appareil comportant un bloc de fonte épais, au lieu d'un simple plateau. Les valeurs des températures sont donc calculées *a posteriori* et données seulement à titre de renseignement approché.

Les Tableaux ci-après contiennent les résultats des meilleures séries. Les nombres de l'avant-dernière colonne désignent le nombre de franges comptées entre un sommet et un centre de dépression contigus :

I. — *Épaisseur du liquide à* 100° : $0^{mm},83$

| Désignation des clichés. | Époque. | Température. | Nombre de franges. | Différence des cotes. |
|---|---|---|---|---|
| | m s | o | | μ |
| $L_1$........ | 2 | 93,5 | 2,5 | 0,55 |
| $M_1$, $N_1$.... | 2.30 | 92,0 | 2,2 | 0,48 |
| $M_2$, $N_2$.... | 6.30 | 80,0 | 1,2 | 0,26 |
| $K_1$, $L_2$.... | 7.30 | 77,5 | 1,0 | 0,22 |
| $K_2$....... | 15 | 62,0 | <0,1 | <0,02 |

II. — *Épaisseur du liquide à* 100° : $0^{mm},93$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varkappa_1$ ....... | État permanent : vapeur circulant dans l'étuve | 99°,5 | 4,2 | 4,4 | 0μ,96 |
| $\varkappa_2$........ | | | 4,5 | | |
| $\varkappa_3$........ | | | 4,4 | | |
| $\varkappa_4$........ | | | 4,5 | | |
| | m | o | | | μ |
| $\lambda_1$........ | 1 | 96,7 | 3,2 | | 0,70 |
| $\lambda_2$........ | 2 | 93,5 | 2,5 | | 0,55 |
| $\lambda_3$........ | 3 | 90,5 | 1,5 | | 0,33 |
| $\lambda_4$........ | 4 | 87,2 | 1,2 | | 0,26 |
| $\lambda_5$........ | 5 | 84,0 | 1,0 | | 0,22 |
| $\lambda_6$........ | 6 | 81,4 | 0,7 | | 0,15 |
| $\lambda_7$........ | 7 | 79,0 | 0,2 | | 0,04 |
| $\lambda_8$........ | 8 | 76,2 | <0,1 | | <0,02 |

III. — *Épaisseur du liquide à* 100° : $1^{mm},20$.

| | m s | o | | μ |
|---|---|---|---|---|
| $U_1, V_1$.... | 1.30 | 95,3 | 8 env. | 1,7 |
| $\zeta_1, \iota_2$..... | 2.30 | 92,0 | 4 env. | 0,9 |
| $\eta_2, \theta_3, \iota_3$.. | 3.30 | 89,0 | 3 env. | 0,65 |
| $\zeta_2, \theta_4, \iota_4$.. | 4.30 | 85,4 | 2,2 | 0,5 |
| $\theta_5$........ | 5.30 | 82,5 | 1,5 | 0,3 |
| $\zeta_3, \eta_4$..... | 6.30 | 80,0 | 1,0 | 0,2 |
| $\eta_5$........ | 7.30 | 77,5 | 0,7 | 0,15 |
| $\eta_6$........ | 10 | 71,5 | 0,5 | 0,1 |

1° Quand on laisse refroidir l'appareil à partir de l'état permanent à 100°, les dépressions diminuent d'abord très vite, puis de plus en plus lentement. Dans les mêmes conditions, comme on le verra, les vitesses linéaires et le flux de chaleur suivent une loi de variation tout à fait parallèle.

2° Les dépressions relatives semblent croître assez notablement quand l'épaisseur croît. Dans la deuxième série ($e = 0^{mm},93$), la dépression relative maximum est $\frac{1}{1000}$ à 100°. Dans la troisième série ($e = 1^{mm},20$), elle est encore $\frac{1}{700}$ à 95°,3, bien inférieure cependant déjà à sa valeur maximum.

3° Aux faibles épaisseurs, la surface est plane bien avant

Fig. 15.




la solidification, ce qui sera pleinement confirmé par la suite; la circulation continue d'ailleurs, mais très ralentie.

Si l'on veut utiliser les courbes de niveau pour tracer le profil de la surface libre, dans une coupe verticale passant par l'axe de la cellule, on constate qu'il faut amplifier énormément les différences de cotes pour que le profil soit représentable. C'est ce qui a été fait dans la *fig.* 15,

où les différences de cotes sont exagérées 100 fois; à l'échelle de la *fig.* 1, les différences de cotes réelles n'atteignent pas la dixième partie de l'épaisseur du trait gravé qui figure la surface libre.

Au point de vue des déterminations numériques, il faut remarquer que le voisinage immédiat de la lame de verre, à $1^{mm}$ environ de la surface libre, modifie certainement le rayonnement superficiel du liquide et, par suite, les vitesses des courants de convection. Les valeurs des dépressions superficielles qui en résultent ne seraient donc pas directement comparables avec les autres résultats numériques qui seront donnés ultérieurement, et qui se rapportent tous à des nappes liquides dont la surface rayonne librement dans l'atmosphère du laboratoire. Cependant les rayons de courbure à l'ombilic concave, déduits de ces clichés de franges, restent tout à fait comparables, au moins comme ordre de grandeur, à ceux qui sont fournis par la quatrième méthode optique, où les mesures se rapportent à une lame rayonnant librement (¹).

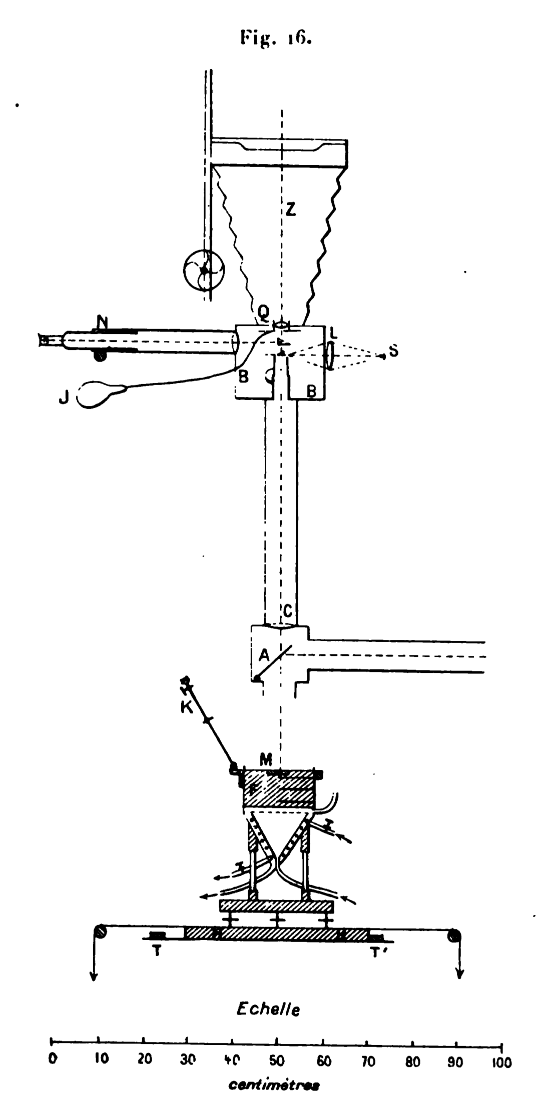
4. *Dispositifs communs aux trois autres méthodes optiques.* — Dans toutes ces méthodes, on s'est servi du second appareil, dont la partie thermo-électrique sera décrite plus loin. La *fig.* 16 reproduit l'ensemble de cet appareil. Il diffère essentiellement du premier : 1° en ce que la cuve est séparée de l'étuve par un bloc cylindrique massif F, de fonte, épais de $7^{cm},5$; et 2° par l'encastrement dans ce bloc, au fond de la cuve, d'un miroir d'acier M, optiquement plan, de $3^{cm},2$ environ de diamètre;

---

(¹) La lame d'air elle-même présente certainement des différences de température et des courants de convection, en relation directe avec la distribution des isothermes dans la nappe liquide; mais même une différence tout à fait inadmissible de 10° entre les divers points de la lame d'air de $1^{mm}$ d'épaisseur ne donnerait encore qu'un déplacement de $\frac{1}{38}$ de frange. Il n'y a donc pas à s'en préoccuper. Il n'en serait pas de même, évidemment, si la lame d'air avait une épaisseur considérable, de plusieurs centimètres par exemple.

le plan coïncide avec celui du reste de la cuve, dont la surface est noircie et mate.

Fig. 16.




On amène à volonté, dans le champ des divers appareils optiques fixes, soit la partie latérale de la cuve, pour

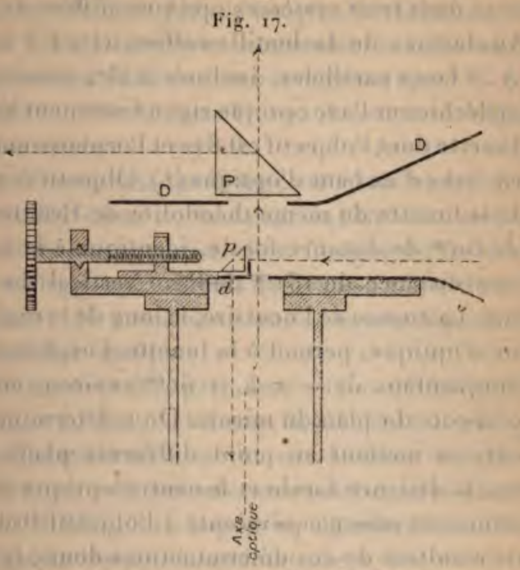
l'étude de la lumière seulement réfléchie par la surface libre du liquide, soit la partie centrale occupée par le miroir d'acier circulaire, ce qui permet l'étude de la lumière réfractée par le liquide (système catadioptrique). Les phénomènes observés ne donnent, dans le premier cas, que des renseignements d'ordre géométrique sur la surface libre; dans le second cas, ils dépendent aussi de la répartition des températures dans l'intérieur de la lame liquide. Nous dirons, pour abréger, que, dans le premier cas, on opère en lumière réfléchie et, dans le second, en lumière réfractée. Pour cela, tout l'appareil thermique, comprenant l'étuve et le bloc, repose, par son socle à vis calantes, sur un plateau massif de fonte H, à faces bien planes, formant chariot, mobile entre glissières à frottement très doux et mis en marche par l'intermédiaire de poulies. La course, de quelques centimètres, est limitée de part et d'autre par des butoirs TT'. Quand on opère en lumière réfractée, c'est-à-dire dans la partie du champ occupée par le miroir d'acier, on a en même temps la lumière réfléchie par la surface libre, mais celle-ci, incomparablement moins intense, n'est nullement une gêne pour l'observation.

**Faisceau incident.** — La source S, sauf pour les franges d'interférence, est la lumière Drummond. La lentille convergente L, à court foyer, concentre l'image de la pastille de magnésie incandescente sur le petit prisme fixe à réflexion totale $p$, représenté en grandeur naturelle, *fig.* 17. Ce prisme est diaphragmé à l'aide d'un écran $d$ en métal mince, percé d'une ouverture circulaire de $1^{mm}$ de diamètre, placé exactement dans le plan focal de la lentille collimatrice C (*fig.* 16). Cette lentille C, achromatique, de $60^{cm}$ de distance focale, de $6^{cm},2$ de diamètre, provenait du collimateur d'un grand théodolite Brünner. Le tube cylindrique de ce collimateur a son axe géométrique en coïncidence parfaite avec l'axe optique de la lentille, que l'on règle rigoureusement vertical.

L'un des biseaux de la fente du collimateur a été con-

servé avec sa vis de rappel et sert de support au prisme *p* qui y a été collé. L'autre biseau est enlevé, mais la glissière sert à guider le diaphragme *d* en métal mince. Le prisme est réglé de façon que sa face verticale con-

Fig. 17.




Grandeur naturelle (détail de la *fig.* 16).

tienne exactement l'axe optique de la lentille collimatrice C. Le centre du trou du diaphragme est à $0^{cm},15$ de cet axe. L'incidence sur un miroir plan horizontal est donc $\frac{0,15}{60} = \frac{1}{400}$, soit de $9'$ environ. Dans ce cas, l'image obtenue par autocollimation est un petit disque (de $1^{mm}$ de diamètre) symétrique de l'ouverture du diaphragme par rapport à la face verticale du petit prisme. Tous ces réglages s'exécutent avec précision, par des procédés faciles à imaginer, en employant un bain de mercure comme miroir. La petite lame de métal mince noircie, formant diaphragme, présente une fenêtre rectangulaire large de quelques millimètres pour laisser passer le faisceau de retour. Enfin le petit volet noirci pratiqué pour découper cette fenêtre est relevé verticalement pour protéger l'arête

vive de l'angle droit du prisme qui, sans cette précaution, diffuserait vivement la lumière incidente.

**Systèmes optiques récepteurs.** — La lumière réfléchie par le miroir d'acier ou par la surface libre du liquide peut être reçue dans trois systèmes optiques différents.

I. Au-dessous de la lentille collimatrice C, une glace plane A, à faces parallèles, inclinée à 45°, renvoie la lumière réfléchie sur l'axe optique rigoureusement horizontal d'une lunette dont l'objectif est fixe et l'oculaire mobile, sur un porte-fiche d'un banc d'optique (1). Objectif et tube sont ceux de la lunette du même théodolite de Brünner. L'objectif de $60^{cm}$ de distance focale, identique à la lentille C, est à une distance de $131^{cm}$ de l'axe vertical du faisceau éclairant. La course de l'oculaire, le long de la règle divisée du banc d'optique, permet à la lunette d'explorer tous les plans horizontaux de $-\infty$ à $+60^{cm}$ environ, en prenant pour o la cote du plan du miroir. On a déterminé empiriquement, en mettant au point différents plans de cotes connues, la distance focale et le centre optique de la lentille infiniment mince équivalente à l'objectif Brünner. La formule résultant de ces déterminations donne les cotes $h$ des plans horizontaux conjugués, pour chaque position D lue sur le banc d'optique, du porte-fiche oculaire :

$$h = 154^{cm},8 - 59,3\,\frac{D + 59,5}{D + 0,3} \quad (2).$$

II. Le faisceau vertical de retour, après avoir retraversé la lentille C, passe, dans sa partie la plus étroite, par la fenêtre rectangulaire de l'écran $d$, en métal mince, puis par l'ouverture d'un second diaphragme plus large, circulaire, D, destiné à éliminer toute lumière étrangère provenant du faisceau incident SL. Immédiatement au-dessus,

---

(1) Cette partie de l'appareil n'a pas été représentée dans la *fig.* 16, où l'on a supprimé aussi les supports, les diverses cloisons opaques à l'intérieur de la boîte hermétique B, etc.

(2) La glace à 45°, épaisse de $2^{mm}$, a l'inconvénient de donner deux images d'intensités presque égales. Le calcul donne pour ces intensités,

se trouve le prisme à réflexion totale P isoscèle rectangle, que l'on peut escamoter à l'aide d'une tirette mobile dans une glissière fixe, perpendiculaire au plan de la figure. Quand il est en place, ce prisme renvoie le faisceau lumineux horizontalement dans la lunette N (faisceau II). La course de l'oculaire permet seulement la mise au point des plans horizontaux de cotes comprises entre $+ 20^{cm}$ et $- 20^{cm}$ environ. Ce faisceau II, qui donne des images non doublées, a servi :

1° A l'observation des franges d'interférence formées entre les deux faces de la lame liquide elle-même, en lumière monochromatique. Ces franges fournissent le mode de réglage le plus précis de l'horizontalité du miroir, et, par suite, de l'épaisseur uniforme du liquide (cinquième méthode optique);

2° A la mesure des périodes, objet de la troisième Partie. Dans ce but, la lunette, munie d'un oculaire très grossissant, est mise au point sur la lame liquide elle-même; le miroir d'acier présente un disque brillant uniformément éclairé, sur lequel se détachent en noir les quelques grains de poussière incorporés;

3° A la vérification de l'état de la surface libre aussitôt avant ou aussitôt après chaque photographie, par exemple

---

en lumière naturelle, celle de la lumière incidente verticale étant prise pour unité:

| | | |
|---|---|---|
| Première image....... | 0,0498 | Rapport 1,22 |
| Seconde image........ | 0,0408 | |

C'est sensiblement le rapport observé. On augmente l'inégalité, mais bien peu, en ne recevant que la lumière polarisée dans le plan d'incidence.

Un système de deux prismes aigus identiques, opposés et suffisamment écartés, permettrait, substitué à la lame à faces parallèles, de n'avoir qu'une seule image dans le champ de la lunette horizontale, mais la complication des réglages a paru compenser et au delà le petit ennui résultant du dédoublement. D'ailleurs, le faisceau I ne sert qu'aux mesures de rayons de courbure, déduites de la mise au point des foyers et des lignes focales. Le déplacement calculé en profondeur entre les deux images est de $1^{mm}$ au plus : pratiquement, elles sont au point en même temps.

pour le relief (troisième méthode) ou pour les lignes focales (quatrième méthode). En ouvrant à l'avance l'obturateur photographique, le prisme P lui-même peut fonctionner comme obturateur pour les poses supérieures à $0^s,2$. Ce dispositif a été surtout précieux pour l'étude de l'état variable, car il permet de photographier les phénomènes fugitifs intéressants juste à l'instant où ils se produisent (¹).

III. Enfin, quand le prisme P est escamoté, le faisceau vertical est reçu par l'objectif photographique Q, à axe vertical. Divers objectifs simples ont été employés. Les grossissements sont faibles, à cause de la grande distance focale de la lentille C. Un objectif de $20^{cm}$ de foyer permet, dans les limites de course de la crémaillère, la mise au point des plans de cotes comprises entre $-150$ à $+80$; ce sont les seuls utiles en général. Dans les mêmes limites, le grossissement linéaire varie de 0,25 à 0,50. Un objectif de $25^{cm}$ donne, pour la lame liquide elle-même, le plus fort grossissement possible, qui est de 0,6 environ.

5. *Troisième méthode optique. Relief de la surface libre en éclairage cylindrique.* — La lunette (II), pour l'observation directe, ou l'objectif (III), pour la photographie, sont mis au point sur la surface même de la nappe liquide. On peut opérer soit en lumière réfléchie, soit, mieux, en lumière réfractée.

Prenons le régime hexagonal parfaitement régulier et admettons que la lumière incidente soit rigoureusement parallèle. Si l'on appelle *homologues* d'un point de la surface libre tous les nœuds du plan réticulaire dont ce point est lui-même un nœud, tous les points homologues donnent des rayons réfléchis (ou émergents) parallèles, qui convergent en un même point dans le plan focal de la lentille C. Au lieu d'un disque bien limité de $1^{mm}$ de diamètre, égal au diaphragme, l'image conjuguée est une tache un peu plus grande à contours estompés. Si, dans

(¹) Pour l'état variable, voir *Revue générale des Sciences, loc. cit.*

ce plan focal, on déplace progressivement un petit écran opaque à bord rectiligne, de façon à venir couper le faisceau de retour dans sa partie rétrécie, on supprime d'abord les rayons les plus inclinés dans la direction correspondante. Le résultat est identique à celui que donnerait un éclairage oblique rasant, en lumière parallèle, puisque tous les points homologues des cellules sont également affectés.

Le résultat est saisissant (*fig.* 18 et 19), mais il faut, comme pour tous les reliefs, savoir dans quel *sens* il faut voir les creux et les bosses. La surface de chaque cellule

Fig. 18.



Grandeur naturelle.
Temp. : 100° env. — $e = 0^{mm},770$.

Fig. 19.



Grandeur naturelle.
Temp. : 90°. — $e = 0^{mm},450$.

forme une cuvette presque régulièrement de révolution dans la plus grande partie de son étendue : les thalwegs sont invisibles ; ces cuvettes concaves sont raccordées par un réseau polygonal de crêtes convexes qui, avec l'exagération du relief, paraissent des arêtes vives rectilignes, limites brusques d'ombre et de lumière, bien qu'elles aient encore en réalité des rayons de courbure notables, de l'ordre de $10^{cm}$. La sensibilité de ce procédé est extrême ; avec les valeurs numériques indiquées, il met encore en évidence, par une légère pénombre, des différences de cotes $< 0^{\mu},01$, que les franges d'interférence n'accuseraient plus d'une façon nette.

Cette méthode, au moins en lumière réfléchie, n'est

autre que l'application à une surface presque plane du procédé employé par Foucault pour les retouches locales des petits défauts d'un paraboloïde de révolution et proposé par lui-même pour le travail optique du plan [1]. Son emploi, dans le cas actuel, est surtout avantageux en lumière réfractée, où l'intensité est beaucoup plus grande.

6. *Quatrième méthode optique. Foyers et lignes focales de la surface libre, par réflexion et par réfraction.* — Cette méthode n'a pu donner de mesures bien précises des rayons de courbure de la surface libre, mais elle a eu le grand intérêt de fournir un tracé optique extrêmement délicat du réseau polygonal des lignes de faîte, par un trait lumineux d'une intensité et d'une finesse incomparables. C'est le procédé qui a été seul employé pour les mesures précises de dimensions qui font l'objet de la quatrième Partie de ce Travail.

Le dispositif optique a été décrit : le faisceau I réfléchi horizontalement était spécialement destiné à cette étude; la lunette Brünner, avec son oculaire de plus d'un mètre de course sur le banc d'optique, permet, en effet, comme on l'a vu, d'explorer le faisceau réfléchi par la nappe liquide ou par le miroir d'acier dans tous les plans de cotes comprises entre $-\infty$ au-dessous jusqu'à $+60^{cm}$ environ au-dessus.

En lumière réfléchie, on pourra mettre au point en particulier les foyers réels des miroirs concaves formés par les ombilics, et les lignes focales virtuelles des miroirs convexes cylindriques formés par les crêtes. En lumière réfractée, on aura les foyers virtuels des lentilles circulaires biconcaves (lentilles plan-concaves doublées par réflexion sur le miroir d'acier) formées par la portion axiale de chaque prisme cellulaire, et les lignes focales réelles

(1) Mémoire cité (*Ann. de l'Obs. de Paris*, t. V, 1858), reproduit dans le *Recueil des travaux scientifiques de Foucault*. (Gauthier-Villars, 1878.) La même méthode a été appliquée par Töpler, et récemment par R.-W. Wood, à la photographie des ondes sonores. (*Phil. Mag.*, t. XLVIII, p. 218; 1899, et t. L, p. 148; 1900.)

des lentilles cylindriques biconvexes formées par les crêtes.

Au point de vue de la netteté, les résultats ont été excellents, surtout pour les lignes focales des crêtes obtenues par réfraction (*fig.* 24, 25 et 26). Malheureusement, la mesure des rayons de courbure n'a pu être faite avec précision.

1° **Ombilics concaves**. — Les cuvettes concaves peuvent être regardées, en première approximation, comme des miroirs hyperboliques, car le rayon de courbure croît très vite quand on s'éloigne du centre, pour devenir infini un peu avant les crêtes convexes. La discussion des aberrations montre qu'une telle forme est particulièrement défavorable pour la définition d'un foyer net : sur une très grande longueur, le faisceau réfléchi présente une section rétrécie à peu près constante sans minimum bien localisé ; quand on explore les différentes régions de ce faisceau, en déplaçant l'oculaire sur le banc d'optique, les taches rondes restent nettes, en effet, dans une grande étendue du déplacement. Il faudrait, pour avoir exactement le foyer du miroir sphérique osculateur à l'ombilic, diaphragmer individuellement chaque cellule considérée comme miroir ou comme lentille, ce qui a paru tout à fait impraticable, étant données les faibles dimensions des cellules et l'importance que prendrait la diffraction par les bords mêmes des diaphragmes. Dans les deux cas, l'absence de diaphragme tend à augmenter la longueur des distances focales. Les aberrations étant d'importance très inégale pour le miroir et pour la lentille, les résultats moyens qu'on pourrait déduire de l'un et de l'autre ne correspondent même pas. Un seul exemple suffira :

$e = 0^{mm},755$. — *Régime permanent à* 100°.

| Ombilics. | Distances focales. | Rayon de courbure qui en résulte. |
|---|---|---|
| Miroirs concaves.... | De $+35^{cm}$ à $+45^{cm}$ | De $70^{cm}$ à $90^{cm}$ |
| Lentilles biconcaves. | De $-30^{cm}$ à $-50^{cm}$ | De $30^{cm}$ à $50^{cm}$ |

encore le même; seulement la source de lumière est monochromatique comme dans la seconde méthode : c'est une des raies de l'arc au mercure dans le vide. Les deux faisceaux interférents, l'un réfléchi par la surface libre et l'autre par le miroir d'acier, sont d'intensités très différentes. Les franges présentent donc peu d'opposition [1].

Pour les interpréter, il faut tenir compte à la fois des différences d'épaisseur de la lame liquide et des différences d'indice dues à la distribution permanente d'isothermes. Soit $n_0$ l'indice du liquide à la température $T_0$; la variation d'indice peut être regardée comme linéaire dans un intervalle de température $T - T_0$ peu étendu :

$$n = n_0[1 - \beta(T - T_0)].$$

En un point du plan horizontal où $e$ désigne l'épaisseur de la nappe liquide et T sa température moyenne sur la verticale de ce point, la différence de marche entre les deux faisceaux interférents, correspondant à la frange d'ordre $m$, sera donnée par

$$2n_0 e[1 - \beta(T - T_0)] = m\lambda.$$

Quand le miroir d'acier, optiquement plan, a été réglé rigoureusement horizontal, ces franges offrent une régularité parfaite, dans le cas où le réseau est composé d'hexagones réguliers bien alignés. La superposition d'un léger relief (troisième méthode optique) permet de rendre les contours des cellules visibles en même temps. L'ensemble qui en résulte, avec le même motif répété indéfiniment, constitue une véritable récréation pour l'œil : on a, pour ainsi dire, la superposition d'une carte en courbes de niveau et d'une carte en relief [2].

---

[1] Le rapport calculé des intensités est 12 environ pour l'incidence normale, en négligeant l'absorption que subit le second faisceau à travers le liquide.

[2] Il est inutile, même avec des différences de marche de cet ordre ($3^{mm}$), d'éliminer toutes les raies du mercure, sauf une, à l'aide d'absorbants convenables. Les franges, avec des variations continues de nuances, restent parfaitement visibles, grâce au très petit nombre de raies intenses *de la source.*

Les formes des franges sont presque identiques à celles décrites pour les courbes de niveau de la surface libre, et représentées *fig.* 13 : courbes fermées, à symétrie senaire, mais à peine différentes de cercles, concentriques aux ombilics concaves, et courbes fermées triangulaires entourant les sommets ternaires. Malheureusement, ces franges, bien que beaucoup plus régulières, sont encore plus difficiles à immobiliser que celles de la lame d'air, précisément parce que la surface libre n'est pas protégée contre les courants d'air, comme elle l'était par une lame de verre placée à $1^{mm}$ environ au-dessus du liquide. Les vibrations irrégulières qui les agitent sont légères, mais continuelles, et n'ont pas permis de les photographier.

**Distribution des isothermes.** — Il est impossible de connaître exactement la distribution des isothermes à l'intérieur de la nappe, mais il est évident que l'axe de la cellule est la verticale dont la température moyenne est la plus élevée, et que la verticale passant par un sommet ternaire est celle dont la température moyenne est la plus basse (1).

D'après cela, on s'est borné à compter le nombre $p$ de franges comprises entre un centre de dépression et un sommet contigu. Désignons par $e_1$, $e_2$ les épaisseurs en ces points et par $T_1$, $T_2$ les températures moyennes sur les verticales correspondantes; on aura

$$(1) \qquad 2n_1(e_2 - e_1) + 2n_1\beta e_2(T_1 - T_2) = p\lambda.$$

Dans les mêmes conditions, les courbes de niveau obtenues par la deuxième méthode optique donnent $q$ franges entre un centre de dépression et un sommet contigu :

$$(2) \qquad 2(e_2 - e_1) = q\lambda.$$

De ces deux équations, on tire $T_1 - T_2$.

---

(1) Une observation très délicate donne seulement la *distribution des isothermes superficiels*. Quand le liquide se refroidit très lentement jusqu'à sa température de solidification (vers 47°), les *courbes de solidification isochrone* rappellent tout à fait les courbes de niveau de la *fig.* 13. La solidification (pâteuse) commence aux sommets, par des courbes ternaires, et se termine aux ombilics concaves par des courbes circulaires.

On a compté à 100°, pour une épaisseur de $0^{mm},80$,

$$p = 6 \quad \text{à 1 frange près.}$$
$$q = 3,5 \quad \text{à 0,5 frange près.}$$

En prenant $n_1 = 1,45$ et $\beta = 0,00025$, on en déduit

$$T_1 - T_2 = 0^{\circ},7 \pm 0^{\circ},6.$$

On peut donc simplement conclure de cette comparaison que les écarts extrêmes de température entre les différents points de la nappe liquide sont au plus de l'ordre de 1°; il est possible qu'ils soient encore bien plus faibles.

La température moyenne de la nappe mince liquide ne diffère pas de plus de 1° de la température de la couche immédiatement adhérente à la paroi du fond.

## TROISIÈME PARTIE.

### MESURES D'ORDRE CINÉMATIQUE (MESURES DE PÉRIODES).

1. *Procédé général.* — Le dispositif optique employé pour les mesures de périodes sur chacun des filets fermés a déjà été décrit : à l'aide de la lunette N (*fig.* 16), on vise la lame liquide elle-même, éclairée vivement par la lumière que réfléchit le miroir d'acier, et l'on suit, en projection horizontale, le mouvement des petits grains de poussière incorporés qui se détachent en noir sur le fond lumineux. On rend visibles en même temps les formes des cellules en produisant un léger relief par la troisième méthode optique.

Les particules solides doivent être très légères, mais en très petit nombre : s'il y en avait trop à la fois de mobiles dans une même cellule, on ne pourrait en suivre une sans confusion. Des grains trop petits sont, d'autre part, difficiles à pointer. Les grains de lycopode de diamètre uniforme ($20^{\mu}$ environ) conviennent très bien. On s'est quelquefois contenté des poussières provenant de l'atmosphère, incorporées par hasard, mais alors beaucoup de corpuscules ont la forme d'un filament (débris d'étoffes, etc.).

Bien que leur mouvement soit d'une interprétation plus complexe, quand le fil empiète sur plusieurs filets de périodes différentes, ou même occupe plusieurs azimuts, ils ont l'avantage d'être extrêmement légers et de rester longtemps en suspension, dans la période de refroidissement, quand tous les grains proprement dits sont déposés depuis longtemps.

2. *Permanence du mouvement. Isochronisme.* — Même pendant le régime permanent, il est difficile de trouver des corpuscules qui décrivent exactement la même trajectoire pendant un nombre considérable de périodes. Le plus souvent, le grain est plus dense que le liquide; il reste très longtemps dans le même azimut ([1]), mais il n'y décrit pas une trajectoire rigoureusement fermée : il passe sur des filets de plus en plus longs et décrit en réalité une spirale à spires extrêmement serrées, par un mécanisme qui a déjà été étudié dans la première Partie de ce travail (*fig.* 6). Comme les différents filets n'ont pas des périodes identiques, le balancement du corpuscule, observé en projection horizontale, n'est isochrone que si la trajectoire a une longueur constante.

Toutefois, avec des grains légers, cet isochronisme peut rester excellent pendant un grand nombre de périodes. En voici un bon exemple :

*État permanent à* 100°. — *Épaisseur* : $e = 0^{mm},775$.

| Nombre de périodes. | Chronomètre. | Différence. | Trajectoire. |
|---|---|---|---|
| 0 | 53$^s$,1 | | |
| | | 11$^s$,6 | |
| 10 | 64,7 | | |
| | | 11,3 | |
| 20 | 76,0 | | |
| | | 11,4 | |
| 30 | 87,4 | | Très courte et très uniforme. |
| | | 11,6 | |
| 40 | 99,0 | | |
| | | 11,4 | |
| 50 | 110,4 | | |
| | | 11,5 | |
| 60 | 121,9 | | |
| Période moyenne... | | 1,147 | |

([1]) J'ai pu suivre pendant une heure deux grains de lycopode qui étaient par *hasard, au début,* dans le même azimut : ils y sont restés,

Pour ces mesures, l'observateur ne quitte pas la lunette : il compte les oscillations et presse le bouton du chronomètre à pointeur, toutes les dix oscillations par exemple. Un aide fait les lectures à $0^s,1$ près, les inscrit et remet l'aiguille en marche. On a pris l'habitude de noter, pour chaque série de 10 oscillations, la longueur moyenne approchée de la trajectoire telle qu'on la voit, c'est-à-dire en projection horizontale. Ces évaluations, nécessairement peu précises, sont faites en dixièmes du rayon correspondant, c'est-à-dire que l'on prend pour unité la dimension horizontale du rectangle enveloppant tous les filets de l'azimut considéré.

*Exemple d'une série à trajectoire variable;* $e = 1^{mm},06$.

| Périodes. | Chronom. | Diff. | Trajectoire. | |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 9,8 (s) | | | |
| | | 23,2 | 0,5 | La trajectoire s'allonge lentement. |
| 10 | 33,0 | | | |
| | | 24,0 | 0,5 à 0,6 | |
| 20 | 57,0 | | | |
| | | 25,3 | 0,6 | |
| 30 | 82,3 | | | |

On voit que la remarque de la dernière colonne a été confirmée par l'accroissement des périodes. Toutefois, ces appréciations de longueurs ne sont pas toujours exactes à $0^s,1$ près.

Ces deux exemples suffiront à indiquer le caractère de ces mesures. Seule, une méthode d'enregistrement chronophotographique pourrait donner des renseignements plus précis, mais l'installation optique réalisée, points noirs mobiles sur fond lumineux, ne s'y prêtait pas facilement.

3. *Distribution des périodes sur les divers filets.* — En premier lieu, c'est en utilisant les renseignements que donne ce mode d'observation qu'a été dessinée la *fig.* 1, qui représente une coupe dans l'azimut commun à deux

avec des périodes différentes d'ailleurs, pendant 3000 périodes environ; il n'y avait que ces deux grains dans toute la cellule. On pouvait déterminer, par la méthode des coïncidences, le rapport de leurs périodes.

cellules contiguës (c'est-à-dire l'azimut perpendiculaire à deux côtés opposés de l'hexagone) : le point immobile, autour duquel tournent les filets, est effectivement aux $\frac{4}{5}$ environ de la distance totale entre l'axe et la paroi.

Dans le Tableau suivant, on a réuni les données expérimentales concernant la relation entre la longueur des filets et leur période, sans distinction d'azimuts. On n'a gardé que les séries qui avaient été notées comme excellentes au point de vue de l'isochronisme.

*Régime permanent à* 100° { *Épaisseur*............ $e = 1^{mm},06$, *Diamètre des cellules.* $\lambda = 4^{mm},24$.

| Trajectoire. | Période. | Vitesse ang. moy. | Vitesse linéaire moy. en cm. par sec. |
|---|---|---|---|
| | s | | |
| <0,1 | 1,50 | 4,19 | » |
| 0,1 | 1,59 | 3,95 | 0,04 |
| 0,2 | 1,90 | 3,31 | 0,07 |
| 0,3 | 1,98 | 3,17 | 0,10 |
| 0,4 | 2,22 | 2,83 | 0,11 |
| 0,5 | 2,32 | 2,70 | 0,14 |
| 0,6 | 2,52 | 2,49 | 0,15 |
| 0,8 | 2,86 | 2,20 | 0,18 |
| 0,9 | 2,94 | 2,14 | 0,20 |

Les vitesses angulaires moyennes sont donc de plus en plus faibles, à mesure que la trajectoire s'allonge, mais les vitesses linéaires moyennes croissent encore très notablement. De plus, on a noté que, pour cette épaisseur, l'inégalité de durée de parcours des deux moitiés supérieure et inférieure de la trajectoire, causée par le frottement contre la paroi du fond, est très faible tant que les trajectoires sont plus courtes que 0,5. Ce n'est que de 0,6 à 0,9 que ce ralentissement inférieur devient de plus en plus notable. La *fig.* 1 a été dessinée en tenant compte de ces données : les filets courts, jusqu'à 0,5, sont à peu près symétriques dans leurs parties supérieure et inférieure ; les filets longs, serrés dans leur partie supérieure, s'écartent les uns des autres dans la partie inférieure. En se déplaçant sur la verticale passant par le point immobile, on rencontre un maximum de *vitesses linéaires*, environ à mi-hauteur entre

la paroi du fond et le point immobile. Ce dernier est donc notablement au-dessus du plan horizontal moyen.

4. *Influence de l'épaisseur* (*régime permanent à* 100°). — Il suffit de faire porter la comparaison sur les périodes minimum. On a trouvé, pour deux épaisseurs différentes :

| | Épaisseurs. | | Période min. | Vit. ang. max. |
|---|---|---|---|---|
| | mm | | s | |
| | $e = 1,060$ | | 1,50 | 4,19 |
| | $e = 0,755$ | | 1,05 | 5,98 |
| Rapp. | 1,40 | Rapp. | 1,43 | |

En se bornant aux filets les plus courts qui entourent le point immobile, on voit que la vitesse angulaire est inversement proportionnelle à l'épaisseur. On en conclut que sur des filets homologues (c'est-à-dire dont la longueur est mesurée, en projection horizontale, par la même fraction du demi-diamètre cellulaire pris pour unité), les vitesses linéaires moyennes sont sensiblement identiques. Il est bien évident qu'une telle loi ne peut être que grossièrement approchée, car le frottement contre la paroi du fond s'oppose à ce que filets et vitesses restent *semblables*, quand l'épaisseur varie.

5. *Influence du flux et de la température*. — Les mesures thermiques effectuées pendant le refroidissement lent du bloc de fonte seront décrites en détail dans la quatrième Partie de ce Travail. La température $T_4$ est celle du fond de la cuve, et les différences $T_1 - T_3$ sont des nombres proportionnels au flux vertical uniforme. Ces nombres sont déduits de mesures galvanométriques très précises. Le refroidissement de 100° à 50° dure quatre heures environ, et le dispositif est tel que toute la chaleur s'écoule à travers le liquide, c'est-à-dire que le flux de chaleur reste vertical, uniquement dirigé de bas en haut.

Les mesures de périodes sont encore plus pénibles qu'à 100°, car il ne reste bientôt plus en suspension que des particules extrêmement fines, difficiles à suivre. A la fin, il n'y a plus de mobiles que des filaments légers.

D'une longue série d'observations faites avec l'épais-

seur $1^{mm},06$, on n'a conservé que les valeurs rapportées à des trajectoires très courtes; pour rendre les périodes comparables, il faudrait leur faire subir une correction qui tendrait encore à diminuer les écarts entre les nombres de la dernière colonne. Ces nombres sont proportionnels au quotient du flux par la vitesse linéaire.

*Régime lentement variable. — Épaisseur : $e = 1^{mm},06$.*

| Époque. | $T_4$. | $T_1 - T_3$. | Traj. | | Période. | Vit. ang. moy. | Période ×(Flux). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| m | o | o | | | s | | |
| 16........ | 92 | 0,45 | 0,2 | | 1,80 | 3,49 | 81 |
| 46......... | 81 | 0,37 | 0,1 | | 1,92 | 3,27 | 71 |
| 61......... | 76 | 0,33 | 0,1 | | 2,46 | 2,55 | 81 |
| 75......... | 69 | 0,29 | 0,3 | | 2,84 | 2,22 | 82 |
| 95......... | 64 | 0,27 | 0,2 | Filaments. | 3,13 | 2,01 | 81 |
| 106........ | 60,5 | 0,25 | 0,2 | Filaments. | 3,30 | 1,90 | 83 |
| 150........ | 53 | 0,20 | 0,3 | Filaments. | 4,92 | 1,26 | 98 |
| 180......... | 50 | 0,14 | 0,2 | Filaments. | 7,04 | 0,89 | 98 |
| État perm. (1). | 98 | 1,35 | $<0,1$ | | 1,50 | 4,19 | 101 |

L'indication qui en résulte est nette : Le flux de chaleur transporté est proportionnel à la vitesse angulaire sur les filets courts, c'est-à-dire, si l'on veut, à la vitesse linéaire en un même point (2).

6. *Énergie cinétique du mouvement permanent.* — A $100^{\circ}$, sous l'épaisseur de $1^{mm}$, une intégration graphique approchée donne $10^{-4}$ ergs comme ordre de grandeur de la demi-force vive totale de chaque cellule; il y en a, dans

(1) Dans l'état permanent, le flux à travers la nappe liquide est mesuré par $K\frac{T_1 - T_3}{5}$; pendant le refroidissement du bloc, il est mesuré par $K\frac{2(T_1 - T_3)}{5}$ (*voir* à la quatrième Partie), K étant le coefficient de conductibilité de la fonte.

(2) Même restriction que plus haut sur la précision et la généralité d'une telle loi. Il est bien évident que si la valeur de la période minimum est la mieux définie expérimentalement, elle ne renseigne que très imparfaitement sur les vitesses périphériques qui, presque seules, importent au point de vue du flux de chaleur transporté. Si l'on admet la similitude cinématique, on a cet énoncé remarquable : *La chaleur transportée par la nappe est proportionnelle à la vitesse avec laquelle sa surface libre se renouvelle.*

ces conditions, à peu près huit par centimètre carré.

D'autre part, les mesures thermo-électriques décrites dans la quatrième Partie permettent d'évaluer l'énergie transportée par seconde par les courants de convection et cédée à l'atmosphère environnante. Cette comparaison montre que chaque cellule transporte par seconde une quantité d'énergie environ $10^9$ fois plus grande que son énergie cinétique constante, soit environ $10^{-2}$ joules par seconde.

## QUATRIÈME PARTIE.

MESURE DES DIMENSIONS DES CELLULES PAR UN PROCÉDÉ OPTIQUE ET MESURES THERMIQUES SIMULTANÉES (TEMPÉRATURE ET FLUX DE CHALEUR). RELATIONS NUMÉRIQUES.

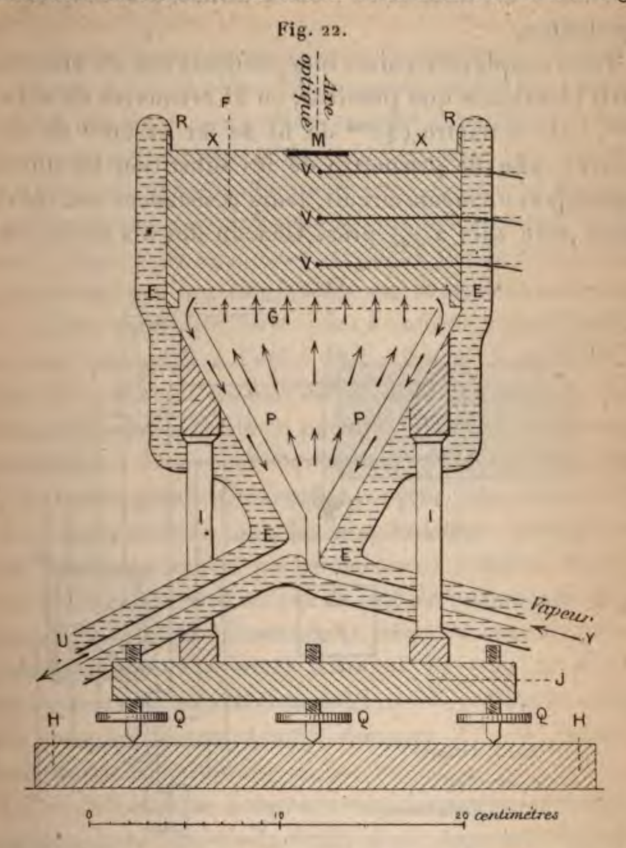
1. *Dispositifs thermo-électriques.* — Dans le second appareil (*fig.* 22), le plateau de laiton, qui formait le fond de la cuve primitive, est remplacé par un cylindre massif de fonte F, de même diamètre ($15^{cm},6$) que cette cuve, mais épais de $7^{cm},5$. Il porte seulement deux petites pièces en ébonite (non représentées sur la figure) : l'une est le support de l'axe du levier destiné à la mesure des épaisseurs; l'autre constitue une petite plate-forme où repose librement la pointe de la vis du levier. La paroi latérale R de la cuve, et une couronne inférieure qui sert à visser le cylindre sur l'étuve, ont été tournées d'une seule pièce avec lui. La paroi latérale du bloc et l'étuve sont protégées contre le rayonnement par plusieurs couches de feutre épais, et l'ensemble, y compris toutes les tubulures métalliques, est soigneusement emmailloté d'ouate.

Trois trous cylindriques de $0^{cm},15$ de diamètre viennent se terminer exactement sur l'axe vertical du bloc en V, V, V; leurs axes sont horizontaux, équidistants et situés respectivement à $1^{cm},25$, $3^{cm},75$ et $6^{cm},25$ au-dessus de la face inférieure du mur de fonte. On désignera les températures respectives de ces trois points de l'axe vertical du bloc par $T_1$, $T_2$ et $T_3$.

Le miroir d'acier optiquement plan M, épais de $0^{cm},25$ environ, est simplement posé dans une cavité d'égale

profondeur, au fond de laquelle il adhère parfaitement. Le diamètre de la cavité ne dépasse que de $0^{mm},05$ celui du miroir. La tranche du miroir et la cavité sont très légè-

Fig. 22.




rement tronconiques. La petite différence entre les conductibilités thermiques de la fonte et de l'acier n'altère l'homogénéité du *mur* que d'une façon insignifiante.

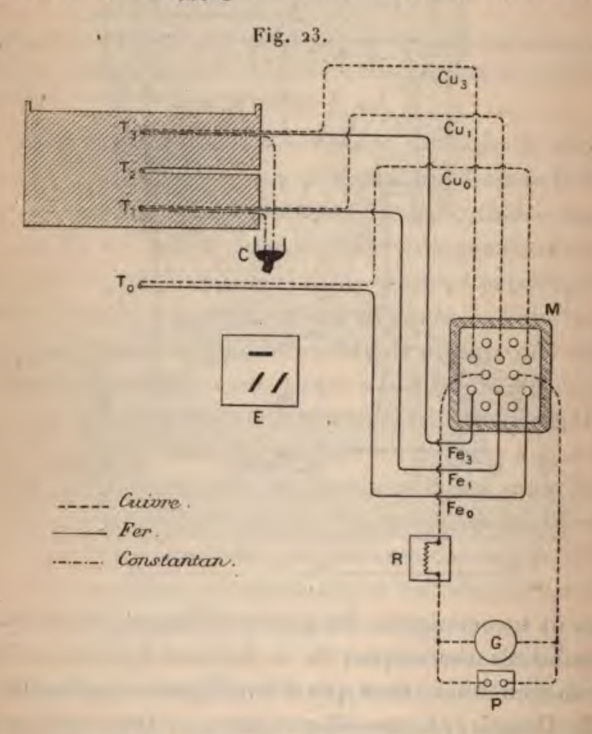
2. *Couples thermo-électriques.* — On a employé des couples fer-cuivre pour déterminer à chaque instant la température $T_1$ du trou de sonde inférieur. L'autre couple du circuit est maintenu à une température fixe qui sera désignée par $T_0$, mais qui a toujours été, en fait, très voisine de $100°$.

Pour mesurer la différence de température $T_1 - T_3$

entre les deux trous de sonde extrêmes situés exactement à $5^{cm}$ de distance verticale l'un de l'autre, une plus grande sensibilité est nécessaire : on a utilisé des couples fer-constantan.

Trois couples fer-cuivre indépendants ont été construits aussi identiques que possible, en fil recouvert de soie de $0^{mm},5$ de diamètre ($40^{cm}$ de fil de fer et $80^{cm}$ de fil de cuivre); afin de permettre de les substituer les uns aux autres dans un même circuit, leurs résistances ont été égalisées avec soin à $\frac{1}{500}$ près. Chacun des fils de fer ou de

Fig. 23.




cuivre est terminé par une tige de gros diamètre, respectivement de même métal, plongeant dans un des godets à mercure du commutateur multiple M (*fig.* 23). Les mêmes fils de fer servent pour les couples fer-constantan. Les trois fils (fer, cuivre et constantan), pour chacun des trous de sonde $T_1$ et $T_3$, ont une soudure commune, et sont re-

couverts d'une couche de soie qui les réunit en faisceau sur toute la longueur du trou de sonde. Cette soie protège aussi la soudure, qui ne doit avoir aucun contact électrique avec le bloc de fonte ([1]).

Le constantan ayant une résistivité énorme (25 fois celle du cuivre), on a dû réduire la longueur des fils au strict nécessaire, afin de ne pas perdre, en augmentant la résistance dans un rapport considérable, tout l'avantage que donne la force électromotrice du couple fer-constantan cinq fois plus grande environ à 100° que celle du couple fer-cuivre. Le dispositif adopté a été le suivant : les deux fils de constantan, aussi courts que possible, isolés sur toute leur longueur, sauf à leur extrémité libre, sont à volonté réunis électriquement ou isolés à l'aide d'un contact à mercure C (*fig.* 23), dont le niveau est soulevé ou abaissé, dans deux positions invariables, par un système de vases communiquants. Dans ces conditions, la sensibilité était 3,5 fois plus grande qu'avec les couples fer-cuivre.

3. *Commutateur.* — Le commutateur multiple est établi de façon qu'on puisse mettre à volonté, dans le circuit du galvanomètre, par la simple manœuvre d'une plaque d'ébonite E, portant trois ponts en cuivre : 1° soit les deux couples fer-cuivre donnant $T_0 - T_1$ ; 2° soit les deux couples fer-cuivre donnant $T_1 - T_3$ ; 3° soit enfin les deux couples fer-constantan donnant $T_1 - T_3$ avec le maximum de sensibilité.

La *fig.* 23 indique comment sont disposées les communications, tous les conducteurs étant supposés ramenés dans un même plan.

Les godets à mercure sont formés par des tubes de verre peu épais et profonds, qui plongent dans un bain d'eau destiné à assurer l'uniformité de leur température.

---

([1]) Ce dispositif, avec des trous de sonde aussi profonds, a été reconnu comme très suffisant dans toutes les mesures de conductibilité thermique où le métal même du bloc n'était pas dans le circuit, et cela même dans un état rapidement variable, donc à plus forte raison ici.
L. Lorenz, *Wied. Ann.*, t. XIII, p. 422 et 582 ; 1881. — Kirchhoff et Hansemann, *Wied. Ann.*, t. XIII, p. 406 ; 1881.

L'ensemble du commutateur est enfermé dans une boîte de carton à double paroi remplie d'ouate. Malgré l'extrême sensibilité des mesures, on a vérifié l'efficacité complète de ces dispositifs pour éviter toute force électromotrice parasite par échauffement inégal du mercure des godets.

4. *Galvanomètre. Graduation.* — Le galvanomètre, très sensible, a été construit pour ces recherches par la maison J. Carpentier. Il est du type des galvanomètres Deprez-d'Arsonval à miroir de ce constructeur. Sa résistance est voisine de 1 ohm. Les déviations sont lues à $0^{mm},1$ près sur une échelle placée à $100^{cm}$, par la méthode de Poggendorff.

Quand on suit le refroidissement lent du bloc emmailloté, le couple $T_0$ étant maintenu à 100°, la différence $T_0 - T_1$ doit être mesurée dans une étendue considérable de variations : il faut augmenter la résistance du circuit pour conserver des déviations observables dans les limites de l'échelle; on ajoute successivement 1 et 2 ohms à la résistance initiale ($1^{\omega},56$), à l'aide de la boîte de résistances R.

L'emploi de déviations angulaires considérables, qui ne restent pas proportionnelles à l'intensité du courant, par suite du défaut d'uniformité du champ magnétique, et la variation de pouvoir thermo-électrique du couple fer-cuivre avec la température, ont nécessité une graduation empirique complète du galvanomètre. Cette graduation a été effectuée à deux reprises différentes, à plusieurs mois d'intervalle, avant et après la série des mesures thermo-électriques, et les valeurs absolues ont concordé à $\frac{1}{300}$ près. Elle a été faite séparément pour les trois circuits employés, de résistances respectives $1^{\omega},56$, $2^{\omega},56$ et $3^{\omega},56$.

L'un des couples est maintenu à 100°, dans l'appareil Regnault, et l'autre dans un bain d'eau chaude, régulièrement agitée, se refroidissant avec une extrême lenteur (de 100° à 60° en quatre heures). Les lectures sont faites *simultanément* à l'échelle du galvanomètre et à un thermo-

mètre à mercure calibré, de grande précision, visé à l'aide d'un cathétomètre.

Il faut remarquer, d'ailleurs, que, de 100° à 80°, les déviations observées sont rigoureusement représentées, avec un accord parfait, par la formule déduite des données numériques de Tait :

$$\text{Fer-cuivre } \frac{\partial E}{\partial T} = 15,81 - 0,0576\,T;$$

en adoptant pour la déviation le facteur de proportionnalité empirique 0,7101, cette formule donne, D étant la déviation sur l'échelle en millimètres,

$$\frac{\partial D}{\partial T} = 7,137 + 0,0409\,(100^\circ - T).$$

Pour $T = 100^\circ$, la déviation est de $7^d,14$ pour 1°.

Pour $T = 80^\circ$, elle est de $7^d,95$ pour 1°.

On voit que ces variations ne sont pas négligeables quand l'intervalle des températures est considérable.

5. *Comparaison de la sensibilité des deux circuits.* — Il n'a pas été fait de graduation empirique du couple fer-constantan, utilisé seulement pour de faibles déviations (la différence $T_1 - T_3$ n'a pas dépassé 1°,5). On s'est borné à comparer directement à 100° les indications des couples fer-cuivre et celles des couples fer-constantan pour une même différence $T_1 - T_3$, en régime rigoureusement permanent. Comme le pouvoir thermo-électrique du couple fer-constantan varie très peu entre 50° et 100°, on a admis un facteur de proportionnalité unique pour le calcul des différences $T_1 - T_3$ déduites des déviations observées. Pour une différence de 1°, la déviation était de 25 divisions sur l'échelle, ce qui donnait le $\frac{1}{250}$ de degré comme sensibilité.

6. *Mesures pendant le régime permanent et pendant le refroidissement très lent.* — Pour chaque épaisseur de la nappe liquide, mesurée à 100° à l'aide du levier à réticule décrit, on a suivi le refroidissement lent du bloc, en photographiant, à intervalles égaux, de dix en dix minutes par exemple, le réseau polygonal cellulaire mis en

évidence par la quatrième méthode optique. L'instant où l'on supprime le courant de vapeur dans l'étuve est l'origine des époques indiquées dans la deuxième colonne des tableaux numériques. Auparavant, pendant le passage de la vapeur en excès dans l'étuve, un ou deux clichés ont été pris dans l'état permanent, vérifié par la constance rigoureuse des déviations $T_0 - T_1$ et $T_1 - T_3$. Ils correspondent au flux de chaleur maximum au voisinage immédiat de 100°. Quelques minutes après la suppression du courant de vapeur, les dernières portions de vapeur de l'étuve sont condensées, le bloc constitue désormais la seule source de chaleur; la température et le flux vont décroître avec une extrême lenteur et une régularité parfaite : à chaque instant, les dimensions stables des cellules seront identiques à celles que donneraient les mêmes conditions, en régime rigoureusement permanent.

C'est là le grand avantage de ce procédé : grâce à la protection des parties latérales et inférieures, la quantité de chaleur emmagasinée par le bloc demandera un laps de temps considérable pour s'écouler par convection à travers la nappe liquide, et c'est grâce à la parfaite régularité de ce refroidissement lent que l'on a pu approcher le plus des conditions constantes et uniformes exigées pour obtenir des réseaux cellulaires parfaitement réguliers et en réaliser effectivement qui soient composés uniquement d'hexagones égaux alignés d'un bout à l'autre du champ, tels que celui que reproduit la *fig.* 21.

La variation continue importe peu, pourvu que les oscillations accidentelles soient extrêmement faibles, ce qui est le cas. La vitesse de refroidissement est de 0°,0067 environ par seconde au voisinage de 100°, de 0°,0012 environ par seconde au voisinage de 50°. Toute étuve à température constante donnerait des écarts accidentels beaucoup plus grands.

7. *Uniformité du flux de chaleur vertical. Distribution des isothermes dans le bloc.* — Dans le régime permanent à 100°, si les déperditions latérales sont négligeables, les isothermes sont des plans horizontaux et la

chute de température est linéaire sur l'axe du bloc. On peut, dans ce cas, regarder les valeurs du flux vertical comme proportionnelles aux différences $T_1 - T_3$.

La vérification, effectuée avec les trois couples fer-cuivre identiques, a été très satisfaisante : on a trouvé, à $\pm\frac{1}{10}$ près,

$$T_2 - T_3 = T_1 - T_2.$$

D'autre part, pendant le refroidissement lent du bloc, si ce dernier était parfaitement isolé, au point de vue thermique, par sa face inférieure et ses parois latérales, on devrait avoir, à chaque instant, sur l'axe, une distribution parabolique ([1]) des températures et, en particulier, aux distances choisies pour les trous de sonde, on aurait la relation

$$T_2 - T_3 = 2(T_1 - T_2);$$

or, en fait, l'expérience montre que la chute de température reste très sensiblement linéaire ; la différence $T_2 - T_3$ est cependant un peu supérieure à $T_1 - T_2$, d'à peu près $\frac{1}{10}$ : cet écart avec la distribution parabolique tient à ce que quelques lignes de flux se perdent sur les côtés du cylindre et surtout dans la couronne supérieure formant les parois latérales de la cuve ([2]). Comme, pendant tout le

([1]) Dans l'équation différentielle

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{CD}{K}\frac{\partial T}{\partial t},$$

on peut, en première approximation, regarder la vitesse de refroidissement comme une constante $v$. L'intégrale est alors, en tenant compte de ce que le flux est nul à travers la face inférieure du mur, dont $T_f$ désigne la température,

$$T = T_f - \left(\frac{CDv}{2K}\right)x^2.$$

([2]) Les pertes de chaleur par la couronne inférieure vissée sur l'étuve sont négligeables, grâce à l'emmaillotement complet de toutes les parties métalliques de l'étuve. On a même soin, pendant le refroidissement, de n'y laisser rentrer que de l'air chaud. Mais la couronne supérieure rayonne librement par sa tranche et par sa paroi interne, et la perte qui en résulte est considérable : en comparant la quantité totale de chaleur perdue par seconde, déduite de la vitesse de refroidissement

refroidissement, le rapport $\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_2}$ s'est maintenu à peu près constant, on a complètement négligé toute correction et admis la distribution linéaire; puisque, dans tous les cas, le flux utilisé reste proportionnel à $T_1 - T_3$, le facteur exact importe peu.

La température $T_4$ de la face supérieure du mur a été aussi calculée, d'après $T_1 - T_3$, dans la même hypothèse de la distribution linéaire; les corrections correspondantes, sur les valeurs absolues des températures du liquide, seraient absolument insignifiantes, de l'ordre de quelques centièmes de degré, et ne changeraient rien aux résultats qui suivront.

8. *Ordre des opérations.* — Pendant le refroidissement, les lectures du galvanomètre étaient faites à des intervalles réguliers, encadrant l'époque de chaque photographie.

Les valeurs de $T_0 - T_1$ et de $T_1 - T_3$, pour chaque cliché, résultent donc d'une interpolation, mais la marche des déviations est si régulière que ce procédé ne laisse aucune incertitude.

La manœuvre du commutateur étant très rapide et le galvanomètre apériodique, on laissait seulement une minute entre chaque lecture : les clichés désignés par les indices 1, 2, 3, ..., $n$ étant pris aux minutes 10, ..., $10n$, les lectures de $T_0 - T_1$ (fer-cuivre) étaient faites aux minutes $10n - 1$ et $10n + 1$, les lectures de $T_1 - T_3$ (fer-constantan) aux minutes $10n - 2$ et $10n + 2$, enfin le zéro [1] du galvanomètre était lu aux minutes $10n - 3$

---

et de la valeur connue de la capacité calorifique du bloc de fonte, à la valeur du flux vertical déduit des mesures de températures sur l'axe, on trouve que les $\frac{2}{3}$ seulement environ de la chaleur perdue passent à travers le liquide; le reste est rayonné par la couronne supérieure : les surfaces isothermes sont donc très incurvées au voisinage de cette couronne, mais on n'utilise qu'une surface centrale très limitée, celle du miroir d'acier, et l'uniformité très approchée du flux central subsiste certainement bien au delà de cette surface.

[1] En laissant le circuit toujours ouvert en dehors des mesures, le *déplacement du zéro* était très faible et très régulier, de l'ordre de $0^{mm},1$

ou $10n + 3$, tantôt en circuit fermé, à l'aide du pont P aux bornes du galvanomètre, construit avec des godets à mercure plongeant dans un bain d'eau, tantôt en circuit ouvert, après avoir amorti les oscillations par la fermeture momentanée du pont ([1]).

On pouvait toujours de temps en temps, à l'aide de la lunette horizontale N (*fig.* 16), reconnaître l'état du réseau polygonal. On arrêtait la série quand toute ligne focale avait disparu, la surface étant devenue plane. Seules les séries A et B ont été arrêtées plus tôt, l'une vers 66°, l'autre vers 57°. La série C, effectuée avec une épaisseur identique, a été poussée jusqu'à la planéité (50°) précédant de quelques minutes la solidification (48°). Cette série est la seule pour laquelle les parties inférieures de l'étuve, robinets, tubulures, etc., n'aient pas été emmaillotées; le bloc et l'étuve l'étaient seuls. Cette simple différence suffit à donner un refroidissement deux ou trois fois plus rapide, ce qui justifie l'efficacité des protections employées dans toutes les autres séries.

9. *Dispositif pour varier le flux de chaleur. Influence du flux de chaleur sur les dimensions des cellules.* — Un dispositif spécial a été institué dans le but de produire à travers le cylindre de fonte un flux de chaleur vertical, dirigé de bas en haut, qui soit différent, à température égale, de celui qui se trouve réalisé pendant le refroidissement lent du bloc. Pour cela, un serpentin conique réchauffeur, représenté seulement sur la *fig.* 16, a été logé entre les deux cônes métalliques de l'étuve. Après que le

entre deux clichés successifs. Il était dû à la torsion du fil qui amène le courant dans le cadre et à la variation du coefficient de torsion par suite de l'effet Joule, et non à des couples thermo-électriques parasites, car on l'observait aussi bien en circuit ouvert.

([1]) Les intervalles de 4 minutes qui restaient libres étaient employés à décharger et à recharger le châssis photographique. La salle avait été disposée en chambre noire. Le réticule de l'échelle Carpentier, les différentes échelles, le réticule du levier, le chronomètre, etc., étaient éclairés par des lampes à incandescence dont les interrupteurs étaient à portée de la main. De cette façon, toutes les opérations pouvaient être faites *par un seul observateur.*

bloc et l'étuve ont été portés à 100° par la circulation ordinaire de vapeur, on emplit complètement l'étuve d'eau chaude à 90° ou 95°, privée d'air par une ébullition préalable. Pour cela, on se sert d'une chaudière à robinet, formant avec l'étuve un système de vases communiquants. Un petit trou de dégagement, ménagé obliquement à hauteur du plan inférieur du cylindre de fonte, et une tubulure coudée en verre formant indicateur de niveau, assurent un remplissage complet, sans matelas d'air interposé entre l'eau et le bloc de fonte. Un courant de vapeur passant dans le serpentin réchauffe lentement l'eau et les parois métalliques de l'étuve. On le règle de façon à réaliser un flux vertical uniquement ascendant, en régime permanent, autant que possible. Les deux clichés $G_1$, $G_2$ ($e = 0^{mm},770$) ont été obtenus ainsi dans deux périodes de réchauffement très lent ($T_0 - T_1$ presque constant). Le flux mesuré est sensiblement plus élevé (1,5 fois) que celui obtenu dans la série F, pour la même épaisseur, et les mêmes températures, pendant le refroidissement spontané : les résultats des mesures de dimensions placent les deux points correspondants presque exactement sur la courbe F (voir *fig.* 27).

L'influence du flux sur les dimensions stables des polygones cellulaires serait donc négligeable, à température identique du liquide; mais l'incertitude qui subsiste sur les valeurs exactes des flux nécessite quelques réserves, relativement à cette conclusion.

Il faut citer ici l'accord très satisfaisant des mesures effectuées en régime permanent à 100°, en employant l'appareil à bloc de fonte épais, traversé par le flux maximum qu'il comporte, avec celles précédemment décrites obtenues par les dépôts pulvérulents à l'aide de l'appareil à plateau où la cuve n'était séparée de l'étuve que par une paroi métallique de $0^{cm},5$. Pour ne pas surcharger la *fig.* 28, on n'y a pas représenté ces valeurs de $\frac{e}{\lambda}$ déduites des mesures de la première Partie. La concordance est *très bonne*, et les écarts trouvés correspondraient à des

erreurs de quelques $\mu$ sur les épaisseurs, à peine supérieures, par conséquent, à l'erreur probable de ces mesures.

10. *Dépouillement des clichés.* — Le dispositif optique pour la production et la photographie du réseau polygonal lumineux a été complètement décrit : il n'y a pas à y revenir. Tous les clichés de mesures ont été obtenus sans changer la mise au point : ils sont donc exactement à la même échelle. Il est d'ailleurs inutile de mesurer le grossissement, puisque le champ est limité par le contour circulaire du miroir d'acier dont on connaît exactement le diamètre. Comme les courbures superficielles sont de moins en moins prononcées à mesure que le liquide se refroidit, le réseau polygonal devient de plus en plus flou, mais même quand la surface est tout près de devenir plane, le dessin des contours est encore suffisamment net.

Le dénombrement des cellules s'effectue en projection, en les pointant sur des écrans de papier blanc. On compte d'abord, deux fois, les cellules entières, puis on dessine les fragments de cellules coupées par le cercle qui limite

Fig. 24 et 25.

Grandeur naturelle.
Cliché A.-3.



Temp. 88°,42. $e = 1^{mm},000$.

Grandeur naturelle.
Cliché F.-2.

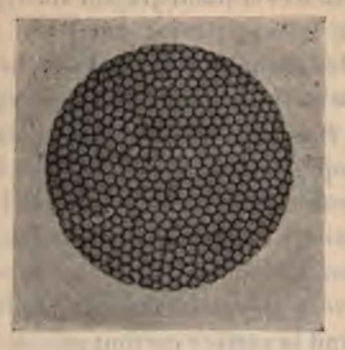


Temp. 88°,42. $e = 0^{mm},755$.

le champ, enfin on évalue leurs surfaces en dixièmes, en cherchant, autant que possible, les morceaux complémentaires ; on efface à mesure les morceaux utilisés. Ce procédé, un peu primitif, peut sembler long et fastidieux, surtout quand il s'agit de dépouiller plus de 80 clichés

contenant chacun de 60 à 360 cellules, mais il offre une sécurité absolue et a paru encore préférable comme pré-

Fig. 26.
Grandeur naturelle. Cliché D.-o.



Temp. 98°,34. — $e = 0^{mm},465$.

cision à toutes les méthodes mécaniques de quadrature, ou de pesée de surfaces découpées.

Les *fig.* 24, 25 et 26 reproduisent (en négatif) trois de ces clichés, ramenés à la grandeur naturelle.

11. *Variations de l'épaisseur.* — L'épaisseur de la nappe liquide, pour chaque série, est mesurée à l'aide du levier amplificateur, au voisinage immédiat de 100°; le procédé décrit ne peut être employé avec sécurité que si tout l'appareil a atteint son régime permanent, de façon que le niveau de la cuve ne varie rigoureusement pas dans l'intervalle des deux mesures, effectuées avec et sans liquide. Pendant le refroidissement lent, l'épaisseur varie par suite de la contraction du liquide, de celle de la cuve, et de la variation de la tension superficielle du liquide, d'où résulte une variation du volume du ménisque capillaire soulevé le long des bords de la cuve qu'il mouille. La première et la dernière de ces trois corrections sont importantes, mais chacune d'elles peut être déterminée avec précision. Dans ce but, on a étudié directement, dans l'intervalle 50-100°, par les méthodes habituelles les plus précises, d'une part la dilatation du spermaceti et, d'autre

part, la variation de sa tension superficielle [1]. Ces déterminations accessoires ont conduit à représenter très exactement par les formules linéaires suivantes la densité D du spermaceti employé, de 50° à 100°, et la hauteur d'ascension $\frac{2F}{Dg}$, dans un tube de $1^{cm}$ de rayon, F étant la tension superficielle en C.G.S.

$$D = 0,806 \quad [1 + 0,000771(100 - T)],$$
$$\frac{2F}{Dg} = 0^{cm},0638[1 + 0,002195(100 - T)].$$

Enfin le coefficient de dilatation de la fonte donne pour le rayon R de la cuve cylindrique :

$$R = 7^{cm},225[1 - 0,000012(100 - T)].$$

Or, à une température quelconque, si M désigne la masse totale du liquide supposée constante, on a

$$2\pi R \frac{F}{g} + \pi R^2 e D = M.$$

On trouve, en faisant les substitutions numériques,

$$e_T = e_{100°}[1 - 0,000747(100 - T)] - 0,00002608(100 - T).$$

Les valeurs de $e$ inscrites dans les Tableaux numériques des pages suivantes ont été calculées de la sorte pour la température du liquide correspondant à chaque cliché.

Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que l'allure des résultats est bien peu modifiée si l'on néglige toute correction et si l'on prend pour valeur de l'épaisseur $e$ à toute température celle qui a été mesurée à 100°. Les courbes sont seulement un peu déformées.

---

[1] Cette dernière détermination a été effectuée en mesurant la hauteur d'ascension dans un tube capillaire parfaitement cylindrique, à section bien circulaire, de $0^{cm},009835$ (à 22°) de rayon, qui avait été longuement étudié par moi dans une série de mesures de frottement interne effectuées par la méthode de Poiseuille. De même, le thermomètre à gros réservoir employé pour l'étude de la dilatation du spermaceti avait eu ses éléments mesurés avec une très grande précision à l'occasion de recherches sur la dilatation des dissolutions de saccharose.

12. *Résultats numériques.* — Les Tableaux ci-après reproduisent les résultats numériques. Les valeurs de $T_1$ et de $T_1 - T_3$ sont directement déduites des lectures au galvanomètre, en supposant la température $T_0$ du couple plongé dans la vapeur égale à 100° exactement. Il a paru inutile de compliquer ces mesures, déjà très chargées, en s'astreignant à des lectures de pression barométrique. Des écarts de quelques dixièmes de degré entre les différentes séries, ou même dans l'intervalle de temps que dure chaque série, auraient bien peu d'importance, puisque la correction serait la même sur $T_1$, $T_3$, $T_4$ que sur $T_0$.

La colonne donnant la température $T_4$ du fond de la cuve est calculée d'après les deux précédentes, en supposant la variation de température linéaire sur l'axe du bloc. On a vu que, sauf pour la série C, cette hypothèse est justifiée, à très peu près, par les mesures de température en trois points équidistants sur l'axe. D'autre part, la couche de liquide adhérente à la paroi du fond ne peut avoir une température différente de $T_4$ : c'est la température maximum du liquide. Enfin, l'observation des franges (5e méthode optique) montre que la température moyenne du liquide ne peut, en aucun cas, en différer notablement; des écarts de l'ordre de 1° sont à peine admissibles. Donc, à défaut de procédé thermométrique direct, $T_4$ est un peu plus grand que la température moyenne du liquide, mais en est très voisin.

La colonne N indique le nombre de cellules comptées dans le cliché, c'est-à-dire occupant la surface d'un cercle de $3^{cm},212$ de diamètre. De ce nombre on déduit la surface moyenne S d'une cellule et par suite la distance moyenne $\lambda$ de deux centres d'ascension contigus, en supposant le réseau composé uniquement d'hexagones réguliers. Dans la colonne suivante se trouvent les valeurs exactes de l'épaisseur $e$, calculées comme il a été dit. La dernière colonne donne la valeur du rapport $\frac{e}{\lambda}$ des dimensions, calculé d'après ces valeurs de N et de $e$.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES.

*Série A.* — $e = 1^{mm},000$.

| Numéro du cliché. | Époque. | $T_1$. | $T_1 - T_3$. | $T_4$. | N. | e. | $\frac{e}{\lambda}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | h m | ° | ° | ° | | mm | |
| $A_0$.... | État perm. | 99,09 | 1,35 | 97,40 | 63,6 | 1,000 | 0,260 |
| $A_0$ *bis*. | État perm. | 99,07 | 1,32 | 97,42 | 65,3 | 1,000 | 0,263 |
| $A_1$.... | 10 | 96,45 | 0,50 | 95,83 | 64,8 | 0,998 | 0,262 |
| $A_2$.... | 20 | 92,59 | 0,45 | 92,03 | 60,7 | 0,995 | 0,253 |
| $A_3$.... | 30 | 88,84 | 0,42 | 88,32 | 61,1 | 0,991 | 0,253 |
| $A_4$.... | 40 | 85,35 | 0,40 | 84,85 | 61,0 | 0,988 | 0,252 |
| $A_5$.... | 50 | 82,18 | 0,37 | 82,72 | 65,0 | 0,985 | 0,258 |
| $A_6$.... | 1 | 79,30 | 0,35 | 78,86 | 68,0 | 0,982 | 0,264 |
| $A_7$.... | 1.10 | 76,52 | 0,33 | 76,11 | 73,1 | 0,979 | 0,272 |
| $A_8$.... | 1.20 | 74,06 | 0,32 | 73,66 | 76,8 | 0,976 | 0,278 |
| $A_9$.... | 1.30 | 71,90 | 0,30 | 71,52 | 81,6 | 0,974 | 0,286 |
| $A_{10}$... | 1.40 | 69,75 | 0,29 | 69,39 | 83,0 | 0,972 | 0,289 |
| $A_{11}$... | 1.50 | 67,80 | 0,27 | 67,46 | 84,9 | 0,970 | 0,291 |
| $A_{12}$... | 2 | 65,93 | 0,25 | 65,62 | 88,2 | 0,968 | 0,296 |

*Série B.* — $e = 1^{mm},000$.

| Numéro du cliché. | Époque. | $T_1$. | $T_1 - T_3$. | $T_4$. | N. | e. | $\frac{e}{\lambda}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $B_0$.... | État perm. | 99,09 | 1,34 | 97,42 | 66,7 | 1,000 | 0,266 |
| $B_0$ *bis*. | État perm. | 99,10 | 1,34 | 97,43 | 64,6 | 1,000 | 0,262 |
| $B_1$.... | 10 | 96,22 | 0,52 | 95,57 | 66,7 | 0,998 | 0,266 |
| $B_2$.... | 20 | 92,40 | 0,48 | 91,80 | 65,4 | 0,994 | 0,262 |
| $B_3$.... | 30 | 88,70 | 0,45 | 88,14 | 66,7 | 0,991 | 0,264 |
| $B_4$.... | 40 | 85,28 | 0,43 | 84,74 | 65,3 | 0,987 | 0,260 |
| $B_5$.... | 50 | 82,20 | 0,40 | 81,70 | 67,1 | 0,984 | 0,263 |
| $B_6$.... | 1 | 79,35 | 0,38 | 78,87 | 68,7 | 0,981 | 0,265 |
| $B_7$.... | 1.10 | 76,85 | 0,36 | 76,40 | 71,8 | 0,979 | 0,270 |
| $B_8$.... | 1.20 | 74,95 | 0,34 | 74,52 | 76,2 | 0,977 | 0,278 |
| $B_9$.... | 1.30 | 73,08 | 0,32 | 72,68 | 78,8 | 0,975 | 0,283 |
| $B_{10}$... | 1.40 | 71,25 | 0,31 | 70,86 | 83,2 | 0,973 | 0,289 |
| $B_{11}$... | 1.50 | 69,40 | 0,30 | 69,02 | 87,3 | 0,972 | 0,296 |
| $B_{12}$... | 2 | 67,40 | 0,29 | 67,04 | 88,1 | 0,970 | 0,297 |
| $B_{13}$... | 2.10 | 65,85 | 0,28 | 65,50 | 89,5 | 0,968 | 0,298 |
| $B_{14}$... | 2.20 | 64,05 | 0,27 | 63,71 | 89,8 | 0,966 | 0,299 |
| $B_{15}$... | 2.30 | 62,65 | 0,26 | 62,33 | 90,3 | 0,965 | 0,299 |
| $B_{16}$... | 2.40 | 61,45 | 0,26 | 61,13 | 89,5 | 0,964 | 0,297 |
| $B_{17}$... | 2.50 | 60,65 | 0,25 | 60,34 | 88,5 | 0,963 | 0,296 |
| $B_{18}$... | 3 | 59,33 | 0,25 | 59,02 | 90,2 | 0,962 | 0,298 |
| $B_{19}$... | 3.10 | 58,35 | 0,24 | 58,05 | 89,3 | 0,961 | 0,296 |
| $B_{20}$... | 3.20 | 57,55 | 0,24 | 57,25 | 89,0 | 0,960 | 0,295 |

*Série C.* — $e = 1^{mm},000$.
Refroidissement plus rapide.

| Numéro du cliché. | Époque. | $T_1$. | $T_1 - T_2$. | $T_4$. | N. | $e$. | $\frac{e}{\lambda}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | h m | ° | " | ° | | mm | |
| $C_0$.... | État perm. | 99,56 | 1,52 | 97,66 | 66,1 | 1,000 | 0,265 |
| $C_0$ *bis*. | Etat perm. | 99,50 | 1,51 | 97,61 | 61,9 | 1,000 | 0,257 |
| $C_1$.... | 10 | 93,97 | 0,38 | 93,50 | 62,5 | 0,996 | 0,256 |
| $C_2$.... | 20 | 87,46 | 0,28 | 87,11 | 61,8 | 0,989 | 0,254 |
| $C_3$.... | 30 | 81,49 | 0,22 | 81,22 | 63,8 | 0,983 | 0,256 |
| $C_4$.... | 40 | 76,50 | 0,20 | 76,25 | 71,4 | 0,979 | 0,269 |
| $C_5$.... | 50 | 72,00 | 0,16 | 71,80 | 81,1 | 0,974 | 0,286 |
| $C_6$.... | 1 | 68,00 | 0,15 | 67,81 | 86,9 | 0,970 | 0,295 |
| $C_7$.... | 1.10 | 63,87 | 0,13 | 63,71 | 60,2 | 0,966 | 0,2992 |
| $C_8$.... | 1.20 | 60,72 | 0,11 | 60,58 | 90,0 | 0,963 | 0,297 |
| $C_9$.... | 1.30 | 57,80 | 0,10 | 57,67 | 90,0 | 0,960 | 0,2970 |
| $C_{10}$... | 1.40 | 55,10 | 0,09 | 54,99 | 85,5 | 0,957 | 0,2888 |
| $C_{11}$... | 1.50 | 52,60 | 0,08 | 52,50 | 81,9 | 0,954 | 0,282 |
| $C_{12}$... | 2 | 50,45 | 0,07 | 50,36 | Surface plane | | |
| | 2. 8 | Solidification à 48,00 | | | | | |

*Série F.* — $e = 0^{mm},755$.

| Numéro du cliché. | Époque. | $T_1$. | $T_1 - T_2$. | $T_4$. | N. | $e$. | $\frac{e}{\lambda}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F_0$.... | État perm. | 98,98 | 1,28 | 97,38 | 122,6 | 0,755 | 0,273 |
| $F_0$ *bis*. | État perm. | 98,97 | 1,25 | 97,41 | 121,3 | 0,755 | 0,272 |
| $F_1$.... | 15 | 95,50 | 0,44 | 94,95 | 128,4 | 0,753 | 0,279 |
| $F_2$.... | 30 | 88,90 | 0,38 | 88,42 | 131,6 | 0,748 | 0,280 |
| $F_3$.... | 45 | 82,95 | 0,34 | 82,52 | 140,0 | 0,743 | 0,287 |
| $F_4$.... | 1 | 77,25 | 0,32 | 76,85 | 147,0 | 0,738 | 0,2925 |
| $F_5$.... | 1.15 | 72,30 | 0,29 | 71,94 | 155,0 | 0,734 | 0,2990 |
| $F_6$.... | 1.30 | 67,70 | 0,26 | 67,37 | 156,8 | 0,730 | 0,2992 |
| $F_7$.... | 1.45 | 63,50 | 0,23 | 63,21 | 157,0 | 0,727 | 0,2980 |
| $F_8$.... | 2 | 60,10 | 0,21 | 59,84 | 152,1 | 0,724 | 0,293 |
| $F_9$.... | 2.15 | 56,85 | 0,19 | 56,61 | 145,2 | 0,722 | 0,285 |
| $F_{10}$... | 2.30 | 53,70 | 0,17 | 53,49 | 137,7 | 0,719 | 0,276 |
| $F_{11}$... | 2.45 | 50,90 | 0,16 | 50,70 | Surface plane | | |

*Série G.* — $e = 0^{mm},770$. (*Spéciale pour le flux de chaleur.*)
(Vapeur dans le serpentin, eau chaude dans l'étuve.)

| Numéro du cliché. | Époque. | $T_1$. | $T_1 - T_2$. | $T_4$. | N. | $e$. | $\frac{e}{\lambda}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $G_1$.... | | 94,15 | 1,00 | 92,90 | 120,8 | 0,766 | 0,275 |
| $G_2$.... | | 91,70 | 1,18 | 90,23 | 126,7 | 0,764 | 0,280 |

*Série H.* — $e = 0^{mm},640$.

| Numéro du cliché. | Époque. | $T_1$. | $T_1 - T_2$. | $T_4$. | N. | $e$. | $\frac{e}{\lambda}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_0$.... | État perm. | 99,20 | 1,25 | 97,64 | ? Cliché perdu | 0,640 | ? |
| $H_1$.... | 20 | 90,85 | 0,38 | 90,38 | 194,2 | 0,633 | 0,2853 |
| $H_2$.... | 35 | 84,85 | 0,33 | 84,44 | 212,0 | 0,628 | 0,2960 |
| $H_3$.... | 50 | 79,40 | 0,29 | 79,04 | 221,0 | 0,626 | 0,3005 |
| $H_4$.... | 1. 5 | 74,15 | 0,24 | 73,85 | 225,0 | 0,621 | 0,3011 |
| $H_5$.... | 1.20 | 69,67 | 0,22 | 69,39 | 218,9 | 0,618 | 0,2956 |
| $H_6$.... | 1.35 | 65,50 | 0,21 | 65,24 | 212,0 | 0,614 | 0,2893 |
| $H_7$.... | 1.50 | 61,60 | 0,19 | 61,36 | 199,0 | 0,611 | 0,2790 |

*Série E.* — $e = 0^{mm},495$.

| Numéro du cliché. | Époque. | $T_1$. | $T_1-T_3$. | $T_4$. | N. | $e$. | $\frac{e}{\lambda}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | h m | ° | ° | ° | | mm | |
| $E_0$ .... | État perm. | 99,25 | 0,94 | 98,08 | 351,5 | 0,495 | 0,3026 |
| $E_0$ *bis*. | État perm. | 99,25 | 0,90 | 98,12 | 351,8 | 0,495 | 0,3028 |
| $E_1$ .... | 15 | 94,73 | 0,35 | 94,29 | 353,0 | 0,493 | 0,3018 |
| $E_2$ .... | 30 | 89,74 | 0,32 | 89,34 | 366,8 | 0,489 | 0,3058 |
| $E_3$ .... | 45 | 84,86 | 0,26 | 84,53 | 365,0 | 0,487 | 0,3032 |
| $E_4$ .... | 1 | 80,40 | 0,24 | 80,10 | 356,0 | 0,484 | 0,2974 |
| $E_5$ .... | 1.15 | 76,12 | 0,22 | 75,84 | 348,0 | 0,481 | 0,2910 |
| $E_6$ .... | 1.30 | 72,43 | 0,20 | 72,18 | 342,2 | 0,479 | 0,2812 |
| $E_7$ .... | 1.45 | 69,25 | 0,19 | 69,01 | Surface plane | | |

**13.** *Énoncé des lois relatives aux dimensions transversales. Influences de la température et de l'épaisseur.* — Les courbes de la *fig.* 27, où l'on a porté en ordonnées les valeurs du rapport $\frac{e}{\lambda}$ et en abscisses les températures $T_4$, coordonnent tous les résultats numériques.

Fig. 27.

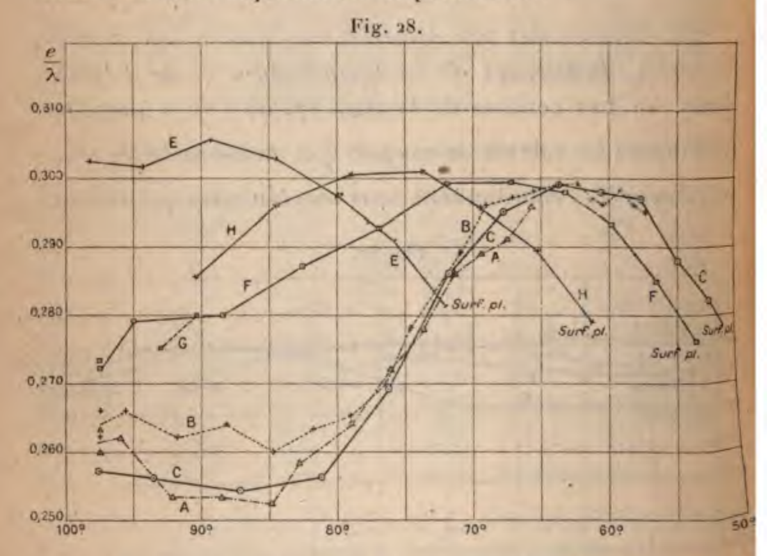
La *fig.* 28 reproduit les mêmes courbes, mais avec une échelle cinq fois plus grande pour les ordonnées.

1° *A une même température*, la surface du polygone

cellulaire ne peut être regardée comme proportionnelle au carré de l'épaisseur que dans une première et assez grossière approximation : par exemple à 100°, le rapport $\frac{e}{\lambda}$ décroît de 0,303 à 0,260 quand l'épaisseur croît de $0^{mm},5$ à $1^{mm}$.

2° Pendant le refroidissement de 100° à 50°, le rapport $\frac{e}{\lambda}$, qui va d'abord en croissant, passe par un maximum, puis décroît de plus en plus vite, jusqu'à la température où le procédé optique cesse de révéler le réseau polygonal, toute courbure superficielle disparaissant.

Fig. 28.




3° La température où a lieu ce maximum de $\frac{e}{\lambda}$, c'est-à-dire où le polygone cellulaire stable a la surface minimum, décroît quand l'épaisseur augmente : elle passe de 90° à 64°, quand l'épaisseur croît de $0^{mm},5$ à $1^{mm}$.

4° La valeur de ce maximum de $\frac{e}{\lambda}$ diffère très peu pour les différentes épaisseurs ; cependant le sens de la variation est très net : le maximum décroît de 0,306 à 0,299, quand l'épaisseur croît de $0^{mm},5$ à $1^{mm}$, et tous ces maxima se *placent très* bien sur une même droite, très peu inclinée

sur l'axe des températures ([1]), mais la variation n'atteint que $\frac{1}{50}$ quand l'épaisseur varie du simple au double.

5° D'une façon générale, les variations relatives des dimensions des cellules avec la température sont d'autant plus considérables que la nappe liquide est plus épaisse.

6° La surface libre devient plane beaucoup plus tôt aux faibles épaisseurs qu'aux grandes; d'une part, sous l'épaisseur de $0^{mm},5$, toute courbure appréciable a disparu à 70° (deux heures avant la solidification); d'autre part, sous l'épaisseur de $1^{mm}$, le relief superficiel est encore visible à 52° (quelques minutes avant la solidification).

7° Quand toute courbure appréciable disparaît, bien que ce soit là une époque évidemment mal déterminée, la valeur du rapport $\frac{e}{\lambda}$ est sensiblement la même, 0,280, pour toutes les épaisseurs observées. Il est d'ailleurs remarquable qu'au moment où se produit cette disparition des courbures, les variations de $\frac{e}{\lambda}$ en fonction de T ont une marche tout à fait parallèle pour les différentes épaisseurs.

Enfin, relativement à la durée de la période d'état variable, il est bon d'observer que le régime hexagonal limite parfaitement régulier s'obtient bien plus facilement aux petites épaisseurs qu'aux grandes. A cet égard, la différence est énorme entre $0^{mm},5$ et $1^{mm}$ : les réseaux polygonaux de la série E ($e = 0^{mm},5$) ne contiennent guère, même dans l'état permanent à 100°, que des hexagones réguliers; ceux des séries A, B et C ($e = 1^{mm}$) n'en contiennent presque pas au début; cependant, dans les deux cas, les conditions expérimentales et l'ordre de grandeur des perturbations accidentelles sont identiques.

Cette irrégularité initiale des cellules explique comment les séries A, B, C présentent, de 100° à 80°, des écarts notables et que les différents points d'une même courbe offrent des écarts accidentels : d'une part, le régime per-

---

([1]) En négligeant les corrections de $e$, résultant de ce que la densité et la tension superficielles varient, il se trouve que tous ces maxima de $\frac{e}{\lambda}$ deviennent rigoureusement égaux à $\frac{1}{500}$ près. C'est sous cette forme que les *résultats ont d'abord été publiés* (*Revue des Sciences*, loc. cit.).

manent étant loin d'être établi, la définition de la surface moyenne des cellules et par suite de $\lambda$ est mauvaise, et, d'autre part, les cellules étant très peu régulières, l'évaluation des fractions est peu sûre, d'où une erreur relative sur N et sur $\lambda$ beaucoup plus grande. A partir de 80°, les réseaux étant devenus très réguliers, les trois courbes A, B, C coïncident beaucoup mieux.

Si l'on passe à l'épaisseur de $0^{mm},5$, les erreurs relatives deviennent au moins dix fois plus faibles : d'abord les réseaux sont composés de cellules dont les surfaces individuelles sont égales à $\frac{1}{50}$ près (*fig.* 26); de plus, il n'y a aucune incertitude dans le dénombrement des cellules. Deux séries E, absolument indépendantes, donnent des courbes superposées même à l'échelle de la *fig.* 28. Il suffira de citer les clichés $E_0$, $E_0$ *bis*, pris à dix minutes d'intervalle pendant l'état permanent et qui contiennent l'un 351,5 et l'autre 351,8 cellules.

La remarque précédente suffit à justifier le choix de l'intervalle d'épaisseurs adopté pour les mesures précises. Au-dessus de $1^{mm}$, le régime permanent régulier devient de plus en plus difficile à réaliser dans la pratique : les cellules sont de plus en plus irrégulières. Au-dessous de $0^{mm},5$, il eût été intéressant de poursuivre les observations, la régularité devenant au contraire fantastique : mais il eût fallu un procédé plus précis pour la mesure des épaisseurs, de façon à les déterminer à $1^{\mu}$ près, par exemple. Ce serait une autre étude à faire, avec des lames liquides d'épaisseur microscopique.

## CONCLUSIONS.

En résumé, j'ai mis en évidence l'existence d'un régime permanent stable dans le mouvement des liquides en couche mince transportant de la chaleur par convection, et j'en ai déterminé tous les éléments géométriques, cinématiques et dynamiques. C'est le premier exemple d'un problème d'Hydrodynamique des fluides réels complètement résolu, par des méthodes d'observation purement physiques, sans aucun renseignement préalable, soit expérimental, soit théorique.

Il m'a paru nécessaire de déterminer d'abord les lois physiques de ce mouvement permanent et, en particulier, d'observer avec précision comment varie, avec les divers facteurs du phénomène, la périodicité dans le plan horizontal. J'ai écarté à dessein de ce Mémoire toute tentative de coordination de ces lois à l'aide des équations du mouvement de la chaleur dans les fluides visqueux présentant des différences finies de température. Je me propose de le faire dans un autre travail, et j'espère, en particulier, déterminer exactement le rôle du frottement interne et de la tension superficielle dans les conditions de stabilité de ces tourbillons cellulaires. Je rappellerai d'ailleurs que les équations elles-mêmes n'ont jamais été abordées dans toute leur complexité dans le cas des liquides : pour les gaz seulement, Helmholtz et Kirchhoff ont résolu quelques problèmes d'Acoustique.

J'ai été amené à réaliser des dispositifs assez soignés pour assurer la parfaite uniformité des conditions dans le plan horizontal et, par là même, la régularité du phénomène. Il était au moins inattendu de produire ainsi une distribution périodique identique à celle d'un milieu cristallisé : seulement l'ordre de grandeur des périodicités est $10^6$ fois plus grand.

Les lois des dimensions des cellules, résultant de mesures d'une extrême précision, devront être interprétées telles que je les ai trouvées, quelle que soit leur complexité. Mais il est bien évident que l'allure spéciale des résultats peut tenir à la valeur des constantes physiques du liquide particulier employé.

Les relations entre les vitesses et le flux n'offrent pas le même caractère de précision, à cause des difficultés inhérentes aux mesures de trajectoires et de périodes; mais les résultats relatifs à la distribution des périodes suffisent déjà à montrer que les filets internes très courts, sur lesquels les échanges thermiques sont très restreints, ne participent que par entraînement de viscosité à la rotation créée sur les filets extérieurs. On peut admettre, en première approximation, *que la quantité de chaleur* transportée par seconde

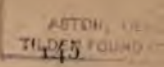
et cédée à l'atmosphère par la nappe liquide est proportionnelle à la vitesse de renouvellement de la surface libre.

La forme si remarquable de la surface libre m'a conduit à lui appliquer les méthodes optiques générales de l'étude des surfaces. En particulier, je me suis servi de procédés analogues à ceux qu'avait imaginés Foucault pour les miroirs paraboliques, pour étudier les petites déformations d'une surface presque plane, soit par réflexion, soit par réfraction. Les franges d'interférence avaient déjà servi à décrire les courbes de niveau d'une surface liquide en équilibre ; je les ai appliquées, pour la première fois, à déterminer la distribution des isothermes dans une nappe liquide siège de courants permanents.

Enfin, je n'ai pas à insister sur le caractère particulièrement intéressant de la division cellulaire si nette et si régulière ainsi créée pour la première fois par un phénomène physique d'une remarquable simplicité, sous l'action des seules forces moléculaires et de gravitation, dans une nappe liquide homogène ou n'offrant pas d'autre hétérogénéité que des différences de température. Comme cette structure semble due à de simples conditions de stabilité des courants, d'autres forces extérieures probablement seraient capables de la produire. Je crois qu'il est impossible de ne pas se préoccuper des conséquences qu'une telle généralisation comporterait au point de vue des théories biologiques (1). Il ne semble pas invraisemblable, par exemple, après les résultats de ce travail, que des phénomènes de simple diffusion ne puissent suffire à créer une circulation à structure cellulaire ; dans ce cas, des recherches purement physiques, du genre de celle-ci, présenteraient peut-être quelque intérêt aux yeux des savants qui ne désespèrent pas de ramener les phénomènes si complexes de la Vie, aux lois générales de la nature inorganique.

---

(1) J'ai indiqué dans la *Revue des Sciences*, *loc. cit.*, ce qu'il me paraît légitime de rapprocher dans les deux ordres de phénomènes.



# RELATIONS DES RAYONS X ET DE LEURS RAYONS SECONDAIRES AVEC LA MATIÈRE ET L'ÉLECTRICITÉ;

Par M. G. SAGNAC.

---

## CHAPITRE I.

### CONSÉQUENCES DES PHÉNOMÈNES D'ÉMISSION SECONDAIRE.

1. Application à la Chimie. — 2. Influence de la position d'un écran sur sa transparence apparente pour les rayons X. — 3. Influence de l'ordre d'un système d'écrans sur le rayonnement secondaire et sur la transparence apparente du système pour les rayons X. — 4. Mécanisme de la décharge des conducteurs frappés par les rayons X.

1. *Application à la Chimie.* — L'ordre limite d'activité secondaire, que j'ai défini pour quelques éléments (¹), permettra de faire une comparaison de l'ensemble des éléments chimiques d'après un nouveau caractère spécifique. Cette comparaison semble dès à présent dépendre, comme la *classification chimique* naturelle de J.-B. Dumas et de Mendeleef, des analogies chimiques aussi bien que de la grandeur du poids atomique.

L'activité électrique secondaire permet, d'autre part, de rechercher une petite proportion d'un élément assez actif disséminé dans un corps relativement peu actif par lui-même. Ainsi, en comparant des échantillons d'aluminium de provenances diverses, j'ai trouvé que leurs activités secondaires observées dans les mêmes conditions étaient très différentes, dans le rapport de 1 à 2 et même de 1 à 6 lorsque le tube focus employé était assez *mou* et émettait des rayons X assez peu pénétrants; or les échan-

---

(¹) *Voir* le Mémoire antérieur, numéro d'avril de ce Recueil, p. 493 de ce Volume.

tillons les plus actifs contenaient seulement 2 ou 3 pour 100 de métaux relativement très actifs (cuivre, fer) de plus que l'aluminium le moins actif. Des mesures successives permettent de déceler ainsi nettement 1 pour 100 de cuivre ajouté à un aluminium, et il est évident qu'on irait beaucoup plus loin en employant une méthode d'opposition ou si le métal recherché était plus actif que le cuivre (1). En ce qui concerne l'aluminium, la grande importance des petites quantités de cuivre, fer, etc., qu'il peut renfermer rend impossible d'attribuer des valeurs précises aux diverses propriétés des rayons secondaires qu'il émet, tant que l'on ne possédera pas un échantillon très pur de ce métal. L'invariabilité de l'activité secondaire dans des conditions déterminées sera l'un des caractères à exiger d'un *corps pur*.

De là aussi une méthode pour rechercher de petites quantités d'un élément soit déjà bien connu, soit non encore isolé ou tout à fait nouveau, à la condition seulement que l'élément recherché soit notablement plus actif que le corps dans lequel il est disséminé. Cette méthode serait analogue à la méthode remarquable qui a permis à M. et Mme Curie de découvrir de très petites quantités d'éléments nouveaux *spontanément* actifs, le polonium et le radium, dans les minerais d'urane et de thorium (2).

---

(1) Il conviendra pour la recherche des éléments très lourds à rayons secondaires très absorbables par l'air de former, avec le corps où l'on recherche l'élément étranger, l'armature M d'un condensateur recevant un faisceau de rayons X (*fig.* 10 du Mémoire antérieur). Il sera possible d'instituer une *méthode de zéro* en employant un second condensateur, semblable au premier, dont le corps à comparer à M formera l'armature M' frappée par les rayons X; les armatures M et M' seront reliées à l'aiguille d'un électromètre ou à la feuille d'or d'un électroscope de Hankel; les armatures opposées à M et M' seront à des potentiels égaux et de signes contraires, de manière que les actions secondaires de M et M' seront *opposées* l'une à l'autre sur l'électromètre.

(2) M. Curie et Mme Curie, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 175.

Elle serait généralement bien moins sensible; d'un autre côté, elle serait applicable à un plus grand nombre de cas, puisque la plupart des métaux lourds présentent un très notable pouvoir de transformation et une émission secondaire très active électriquement et très variable avec la nature chimique des éléments considérés.

2. *Influence de la position d'un écran sur sa transparence apparente pour les rayons* X. — Le coefficient de transmission que présente, pour les rayons X, une épaisseur déterminée d'un corps A doit être mesuré en plaçant le récepteur (particulièrement l'électroscope ou la plaque photographique) assez loin du corps A pour que les rayons secondaires postérieurs disséminés au delà de ce corps ne puissent pas atteindre le récepteur. Sans cette précaution, la mesure pourrait n'avoir aucun sens. Il ne faut pas oublier, en effet, que l'action électrique ou radiographique des rayons secondaires peut atteindre et dépasser celle des rayons X eux-mêmes; l'effet dû aux rayons secondaires postérieurs peut ainsi compenser, et même au delà, l'affaiblissement des rayons X par suite de l'absorption réelle, de manière que l'action des rayons X transmis peut sembler avoir augmenté par l'effet de la transmission. Voici un exemple :

Un faisceau de rayons X est reçu dans un électroscope à travers une mince feuille d'aluminium battu qui en ferme l'entrée. Une feuille de *zinc* de $\frac{1}{20}$ de millimètre d'épaisseur, placée à $15^{cm}$ de la feuille d'aluminium sur le trajet des rayons X, transmet la fraction 0,75 de l'action électrique de ces rayons mesurée par l'inverse du temps nécessaire pour une décharge déterminée. Ce nombre

M. Curie, Mme Curie et M. Bémont, *loc. cit.*, p. 1215; 1898. Un nouvel élément très actif, l'*actinium*, a été depuis découvert dans les mêmes minerais par M. Debierne : *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 593; 1899; t. CXXX, p. 906; 1900.

représente le *coefficient de transmission vrai* de l'action électrique, tel qu'il résulte de l'affaiblissement par absorption des rayons X transmis en ligne droite à travers $\frac{1}{20}$ de millimètre de zinc; il ne change pas si l'électroscope est éloigné davantage de la feuille de zinc, c'est-à-dire que les rayons secondaires postérieurs, disséminés par la feuille de zinc, n'entrent pas en quantité notable dans l'électroscope. Mais si, au contraire, l'électroscope est rapproché de la feuille de zinc (¹), le coefficient de transmission apparente $\gamma$, mesuré par le rapport des inverses des deux temps de décharge obtenus en présence et en l'absence de la feuille de zinc, augmente d'abord très lentement, puis de plus en plus vite à mesure que la distance $d$ de la feuille de zinc à la paroi d'aluminium mince de l'électroscope va en diminuant, comme le montrent les nombres suivants :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $d$. | $15^{cm}$. | $2^{cm},2$. | $1^{cm}$. | $0^{cm},5$. | $0^{cm},3$. | 0. |
| $\gamma$ ....... | 0.75 | 0,78 | 0,96 | 1,00 | 1,10 | 1,26 |

Ainsi, à la distance de $5^{mm}$, l'interposition de la feuille de zinc ne produit pas d'absorption apparente des rayons X. A une distance plus faible, non seulement elle n'affaiblit pas l'action des rayons X, mais elle l'augmente : de $\frac{1}{10}$ de sa valeur à la distance de $3^{mm}$, de $\frac{1}{4}$ de sa valeur quand la feuille de zinc forme la paroi de l'électroscope, la feuille mince d'aluminium $a'b'$ (*fig.* 10 du Mémoire antérieur, p. 540 du Tome XXII) étant alors supprimée (²).

Avec un faisceau de rayons X moins pénétrants, la variation du coefficient de transmission apparente avec

(¹) Le dispositif est celui de la *fig.* 10 du Mémoire antérieur; la fenêtre $a'b'$ de l'électroscope est de dimensions suffisantes pour recevoir toute la largeur du même faisceau de rayons dans toutes les positions prises par l'électroscope.

(²) Cette suppression n'augmente l'action secondaire du zinc seule que de $\frac{1}{10}$ environ de sa valeur.

la distance à l'électroscope est, toutes choses égales d'ailleurs, moins grande, et il peut devenir même impossible, avec un écran absorbant donné, d'augmenter l'action des rayons X par interposition de cet écran, si rapproché que l'électroscope soit de cet écran. Ainsi, avec la même feuille de zinc de $\frac{1}{20}$ de millimètre et un faisceau de rayons X assez absorbable pour que $\frac{1}{10}$ seulement de l'action électrique de ce faisceau fût transmise par cette feuille quand l'électroscope en était très éloigné, le coefficient de transmission apparente 0,10 s'élevait seulement à la valeur 0,13 quand la feuille de zinc formait la paroi de l'électroscope. Mais l'interposition d'une feuille d'or battu ($\frac{1}{10}$ de micron d'épaisseur) sur le trajet des rayons X contre une fine toile de laiton fermant l'entrée de l'électroscope augmentait l'action électrique de $\frac{1}{25}$ de sa valeur au lieu de la diminuer.

Cette influence de la distance est inégale d'un corps à un autre. L'absorption des rayons secondaires par l'air joue un rôle important quand le corps dont on étudie la transparence est une feuille d'un métal tel que l'or, le platine, qui transforme très profondément les rayons X. On s'en aperçoit en mettant en contact avec une feuille de platine, par exemple, une toile métallique fermant l'entrée de l'électroscope, puis éloignant progressivement derrière la feuille de platine cette toile portée par l'électroscope; l'action due aux rayons secondaires de la feuille de platine diminue d'abord bien plus vite que celle des rayons secondaires d'une feuille de zinc.

L'influence de la position d'un écran sur sa transparence apparente s'observe bien aussi, quand on emploie comme récepteur une plaque photographique dont la couche sensible est nue du côté de l'écran étudié, surtout si les rayons X employés sont assez pénétrants.

Si l'écran étudié est une lame d'aluminium, d'ébonite

de paraffine..., qui ne transforme pas notablement les rayons X, l'action électrique ou radiographique des rayons secondaires postérieurs de l'écran est, comme celle des rayons secondaires antérieurs, assez faible vis-à-vis de celle des rayons X incidents pour passer souvent inaperçue. C'est ce qui arrive pour les rayons tertiaires dans les expériences qui permettent d'étudier le coefficient de transformation et le degré de pénétration des rayons secondaires avec le dispositif de la *fig.* 8 *bis* du Mémoire antérieur (p. 554 du Tome XXII : un écran d'aluminium, d'ébonite, etc., est placé en A'A' à une distance de l'électroscope suffisante pour que ses rayons tertiaires postérieurs soient négligeables, ou bien en AA dans une position telle que ses rayons secondaires n'entrent pas dans l'électroscope et n'excitent sur la lame étudiée L que des rayons tertiaires négligeables.

Si le récepteur employé, au lieu d'un électroscope ou d'une plaque photographique, est un écran luminescent au platinocyanure de baryum, l'action des rayons secondaires postérieurs devient faible vis-à-vis de celle des rayons X, comme il arrive pour les rayons secondaires antérieurs, même si le corps étudié émet des rayons secondaires très transformés, comme le platine. Aussi le phénomène est-il bien plus difficile à voir, surtout si le corps étudié est un corps très transparent, à émission secondaire relativement peu active, comme la paraffine, l'ébonite, l'aluminium (¹).

3. *Influence de l'ordre d'un système d'écrans sur le rayonnement secondaire et sur la transparence apparente*

---

(¹) D'après cela, il ne faut pas s'étonner que l'influence de la distance d'une lame d'aluminium à un écran luminescent au platinocyanure de baryum ait paru au professeur Röntgen sans influence appréciable sur la transparence apparente de cette lame (Röntgen, 3ᵉ Mémoire, *Wied. Annalen d. Physik*, t. LXIV, p. 18; 1898).

*du système pour les rayons X.* — Avec le dispositif de la *fig.* 8 *bis* du Mémoire antérieur, une lame LL étant disposée suivant *eh* de manière à envoyer dans l'électroscope C des rayons secondaires postérieurs, on peut répéter l'expérience, qui démontre la transformation des rayons et définir un coefficient de transformation : une lame d'aluminium, d'ébonite ou de paraffine, placée en A'A', affaiblit l'action des rayons postérieurs du zinc, par exemple, plus que si elle est placée en AA sur le trajet des rayons X incidents.

Une conséquence plus frappante de la transformation est observable ici : on applique la lame A contre la lame L disposée en *eh*, d'abord en plaçant A en avant de L vers le tube focus, puis en arrière vers l'électroscope; cela revient à étudier l'émission secondaire postérieure du système des deux lames disposées d'abord dans l'ordre AL, puis dans l'ordre LA. On constate que le système émet des rayons secondaires plus actifs quand il est traversé par les rayons X dans l'ordre AL que s'il est traversé dans l'ordre inverse LA; dans l'ordre LA, la lame A affaiblit beaucoup les rayons secondaires postérieurs de L, qui sont les plus actifs; les rayons secondaires postérieurs de la lame A supposée en aluminium, ébonite ou paraffine, par exemple, sont relativement très faibles; aussi l'influence de l'ordre d'un système d'écrans, tels que aluminium et fer, aluminium et zinc, sur l'émission secondaire postérieure du système, est-elle très grande et peu différente de celle qu'on observait en disposant la lame d'aluminium en AA, puis en A'A'. Si les deux lames A et L transforment toutes deux notablement les rayons X, mais émettent des rayons secondaires inégalement pénétrants, l'ordre des deux lames peut influer encore sur l'émission secondaire postérieure du système.

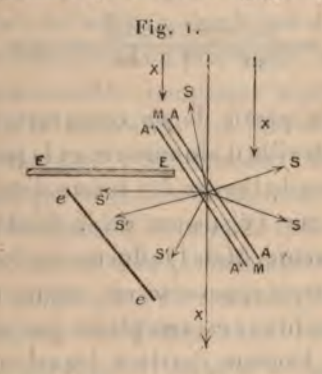
Soit maintenant l'électroscope déplacé de manière à recevoir directement le faisceau des rayons X transmis en

ligne droite à travers un système de deux lames A, L de matières différentes; il reçoit en même temps des rayons secondaires postérieurs émis par ce système; l'activité de ces rayons secondaires dépend, en général, à la fois de la distance de l'électroscope au système et de l'ordre des écrans du système; on doit donc observer une influence de l'ordre des écrans A, L sur la transparence apparente du système AL et cette influence doit être d'autant plus importante que la distance entre le système AL et l'électroscope est elle-même plus faible. Voici, par exemple, un résultat obtenu avec le système formé d'une lame L de zinc de $\frac{1}{20}$ de millimètre et une lame A d'aluminium de $0^{mm},55$ : le faisceau de rayons X était le faisceau déjà employé pour étudier l'influence de la position de la même feuille de zinc sur sa transparence apparente; son action sur l'électroscope était réduite au $\frac{1}{10}$ de sa valeur quand il traversait la feuille de zinc, assez éloignée de l'électroscope pour ne pas lui envoyer de rayons secondaires. La double lame AL fermant l'électroscope, l'action de décharge observée quand le zinc formait la paroi interne de l'électroscope (ordre AL) était 1,73 fois aussi grande que lorsqu'il formait la paroi externe (ordre LA). Une feuille d'aluminium battu d'épaisseur voisine du micron était mise à la place de la double lame AL pour fermer l'entrée de l'électroscope; ceci ne modifiait pas l'action dans le cas de l'ordre LA et l'affaiblissait seulement d'environ $\frac{1}{20}$ dans le cas de l'ordre AL. L'électroscope était alors éloigné de manière à augmenter graduellement la distance $d$ entre la feuille d'aluminium battu de sa fenêtre et la double lame; le rapport 1,73 s'abaissait à 1,4 pour $d = 2^{mm}$; à 1,2 pour $d = 25^{mm}$; à 1,1 pour $d = 55^{mm}$. Dans cette expérience, la lame A d'aluminium de $0^{mm},55$ arrêtait la plus grande partie de l'action électrique des rayons secondaires postérieurs du zinc sans agir beaucoup par ses rayons. Avec une lame d'aluminium plus mince ($0^{mm},11$) associée à la

même feuille de zinc, le rapport des coefficients de transmission apparente des systèmes AL et LA, observés quand ces systèmes formaient la paroi de l'électroscope, s'abaissait de 1,7 à 1,4.

L'influence de l'ordre d'un système d'écrans sur l'émission secondaire du système s'observe aussi très bien en recevant les rayons secondaires postérieurs S' sur une plaque photographique ou bien sur un écran au platinocyanure de baryum disposé en *ee* (*fig.* 1) et protégé par

Fig. 1.

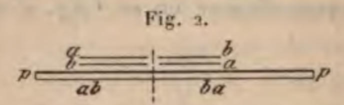



un écran de plomb EE contre l'action directe des rayons X. Si MM est une feuille de zinc, par exemple, l'impression radiographique, ou la luminescence de l'écran, sont nettement plus vives lorsqu'une lame d'aluminium est disposée en A'A' que si elle est disposée en AA; un dispositif photométrique permettant la comparaison des deux actions simultanées n'est pas nécessaire pour apercevoir le phénomène.

Si les rayons X agissent en même temps que les rayons secondaires postérieurs, l'influence de l'ordre des deux lames sur la transparence apparente du système se voit encore facilement en disposant sur la couche sensible *nue* d'une plaque photographique *pp* (*fig.* 2) un système de deux feuilles ($a$, $b$) et à côté un système ($b$, $a$) identique, mais d'ordre inverse; les plages contiguës *ab* et *ba* de la

plaque sensible sont inégalement impressionnées par une source de rayons X située au-dessus de *pp* dans le plan perpendiculaire à *pp* qui sépare les deux plages. Le système (zinc-papier noir), par exemple, paraît nettement plus opaque que le système (papier noir-zinc). L'influence de l'ordre des écrans ne disparaît pas sous une feuille d'aluminium battue placée entre la couche sensible *pp* et les systèmes *ab*, *ba*; mais elle est atténuée, comme on s'en assure

Fig. 2.




en comparant la partie de *pp* recouverte sous les deux systèmes par la feuille d'aluminium et la partie non recouverte; l'influence de l'ordre des écrans diminue de plus en plus à mesure que l'épaisseur de la feuille d'aluminium interposée augmente. Mais l'influence de l'ordre des écrans sur la transparence apparente est moins nette quand la plaque photographique est remplacée par un écran au platinocyanure de baryum derrière lequel on applique les systèmes étudiés *ba* et *ab*. L'action des rayons secondaires est alors presque noyée dans l'action des rayons X, comme il a été déjà dit au sujet de l'influence de la distance d'un écran sur sa transparence apparence [1].

---

(1) Depuis que j'ai signalé l'influence de l'ordre d'un système d'écrans sur la transparence apparente du système pour les rayons X (*Comptes rendus* du 26 juillet 1897, t. CXXV, p. 230, et du 7 février 1898, t. CXXVI, p. 467), le professeur Roïti en a fait une étude qualitative au moyen d'un écran au platinocyanure de baryum (*Rendiconti d. R. Acc. dei Lincei* du 20 février 1898, t. VII, p. 89). L'expression de *cryptoluminescence*, employée à cette occasion par l'auteur pour désigner les phénomènes de transformation des rayons X, ne me paraît pas bien choisie; le mot équivalent et plus correct de *radioluminescence* doit s'appliquer seulement à la transformation des rayons X en *lumière*, d'après une extension immédiate de la nomenclature adoptée par le professeur E. Wiedemann, de même que le mot de *photoluminescence* s'applique aux phénomènes de transformation de rayons lumineux en d'autres rayons lumineux.

4. *Mécanisme de la décharge des conducteurs frappés par les rayons* X. — L'action des rayons X sur les corps électrisés, connue mais non publiée tout d'abord par le professeur Röntgen (¹), a été découverte presque simultanément par MM. Benoist et Hurmuzescu (²) à Paris, H. Dufour à Lausanne (³), A. Righi à Bologne (⁴), J.-J. Thomson à Cambridge (⁵). Le fait fondamental est que les conducteurs positifs ou négatifs sont déchargés avec la même vitesse sous l'influence des rayons X qui les frappent, tandis que l'électricité négative seule est dissipée par la lumière ultra-violette. Dans un même gaz, la vitesse de la décharge augmente en même temps que la pression du gaz, et elle dépend de la nature du gaz [Benoist et Hurmuzescu (⁶), J.-J. Thomson]. MM. Benoist et Hurmuzescu (⁷) ont encore montré que la vitesse de décharge d'un conducteur frappé par les rayons X dépend de la nature du métal qui forme le conducteur. Les professeurs J.-J. Thomson et Röntgen ont reconnu que l'air traversé par les rayons X est devenu conducteur de l'électricité et conserve cette propriété pendant un instant; on peut décharger un conducteur en amenant sur lui de l'air ainsi *röntgenisé*, ou, comme on dit maintenant, *ionisé*. Il résulte des recherches des professeurs Righi (⁸), Villari (⁹), J.-J. Thomson (⁹)

---

(¹) *Voir* RÖNTGEN, Deuxième Mémoire, *Sitzungsb. d. Würzburger phys. med. Gesell.;* mars 1896; *Wied. Annalen d. Physik.*, t. LXIV, p. 11; 1898; *Journ. d. Phys.*, 3ᵉ série, t. V, p. 189; 1896.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 235; 1896.

(³) *Archives des Sc. phys. et nat. de Genève*, 4ᵉ période, t. I, p. 111.

(⁴) *Rendiconti della R. Acc. di Bologna*, février 1896.

(⁵) *Proceed. Royal Soc.*, t. LIX, p. 274; 1896.

(⁶) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 926; 1896.

(⁷) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 779; 1896.

(⁸) Les expériences faites à ce sujet par le professeur A. Righi présentent une grande analogie avec celles qu'il avait réalisées quelques années auparavant au sujet de la décharge par les rayons ultra-violets (*Atti della R. Accad. di Bologna;* 1888, 1889, 1890, 1891).

(⁹) Le professeur Villari (*Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 428) crut

que la décharge d'un conducteur peut avoir lieu sans qu'il soit touché par le faisceau rectiligne de rayons X et que les charges électriques libérées par les rayons X se déplacent le long des lignes de force du champ électrique. M. J. Perrin a montré nettement que, si les rayons X traversent des tubes de force électrique réunissant deux conducteurs dans un gaz en repos, les tubes de force rencontrés dans ce gaz par les rayons deviennent conducteurs de l'électricité. Il a isolé et étudié ce phénomène fondamental en faisant passer un faisceau de rayons X entre les armatures d'un condensateur formé de deux plaques métalliques; le condensateur se décharge, bien que les armatures ne soient point touchées par le faisceau (¹). On peut dire avec M. J. Perrin : « Là où des rayons X traversent un gaz, apparaissent des charges égales et contraires (*ionisation*); puis ces charges se meuvent sous l'influence du champ le long des tubes de force qui les contiennent jusqu'à ce qu'elles rencontrent un conducteur qu'elles déchargent, ou un isolant solide ou liquide qu'elles chargent (²). » Ce dernier mode de décharge isole un phénomène indépendant de la nature des métaux des conducteurs mais dépendant de la nature et de la pression du gaz qui les sépare; d'où le nom d'*effet gaz* que lui a donné M. J. Perrin.

Après avoir ainsi dégagé un phénomène fondamental, M. J. Perrin a cherché à expliquer le rôle des surfaces

---

pouvoir admettre que les rayons X s'incurvaient fortement; cette interprétation est en contradiction avec les faits.

Le professeur J.-J. Thomson annonça que tout gaz devient conducteur à la manière d'un electrolyte. C'est dans son laboratoire que furent faites plus tard les principales expériences relatives à l'*ionisation des gaz* par les rayons X.

(¹) J. Perrin, *L'Éclairage électrique*, t. VII, p. 545; 20 juin 1896; *Ann. de Ch. et de Phys.* (7), t. XI, p. 523; 1897.

(²) *Thèse de Doctorat*, p. 58; ou *Ann. de Ch. et de Phys., loc. cit.*, p. 553.

conductrices frappées par les rayons X. Il appelle *effet métal* ce qu'il faut ajouter à l'effet gaz produit par les rayons X incidents, pour avoir l'effet total de la décharge (¹), et il imagine le mécanisme suivant pour expliquer les résultats de ses expériences :

« En tous les points qu'atteignent des rayons Röntgen dans la surface de séparation d'un gaz et d'un métal se forment des quantités égales d'électricité positive et négative ou, d'une manière abrégée, une *ionisation superficielle* se produit en ces points. S'il existe un champ électrique, les charges d'un certain signe sont aussitôt absorbées par le métal, et les charges de signe contraire s'éloignent de ce métal en décrivant les lignes de force aux extrémités desquelles elles se trouvaient d'abord (²). » Puis il définit des *coefficients d'ionisation superficielle*, qui « formeraient une classe de constantes qu'on pourrait comparer, à certains égards, aux tensions superficielles ou aux différences de potentiel par contact ». Mes expériences conduisent à changer cette explication :

Dans les expériences de la *fig* 8 du Mémoire antérieur, la décharge de la feuille d'or *f* a lieu sous l'influence des rayons secondaires du corps LL, métallique ou non, sans que les rayons X pénètrent dans la cage C de l'électroscope aux parois de laquelle est limité le champ électrique de la feuille d'or *f*. *Cette expérience isole une action propre du corps* LL, *et cette action a lieu à distance.*

Supprimons maintenant la feuille d'aluminium battu $a'b'$ qui fermait le champ électrique de *f* du côté de LL (*fig*. 14) (*loc. cit.*) et plaçons une lame d'aluminium AA (*fig*. 3)

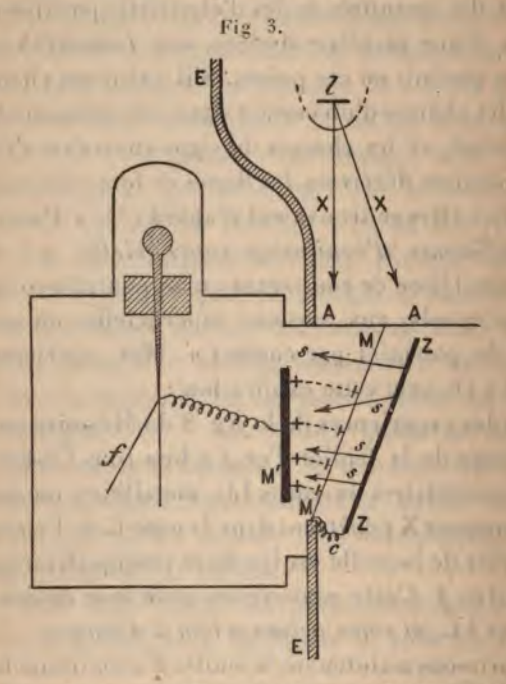
---

(¹) J. Perrin, *Thèse de Doctorat*, p. 48; ou *Ann. de Ch. et de Phys., loc. cit.*, p. 542. (*Journal de Phys.*, t. VI, p. 426.)

(²) J. Perrin, *Thèse de Doctorat*, p. 52; ou *Ann. de Ch. et de Phys., loc. cit.*, p. 547. *Théorie de l'effet metal, ionisation superficielle* (*Journal de Phys.*, t. VI, p. 430); *voir* aussi *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 455; 1er mars 1897. *Décharge par les rayons Röntgen. Rôle des surfaces frappées.*

entre le tube focus *l* et la lame métallique MM réduite aux dimensions de l'ouverture de l'écran EE, de manière à prolonger la cage de l'électroscope jusqu'à l'espace compris entre AA et MM. Des lignes de force sont maintenant échangées entre la feuille d'or *f* et le métal MM. Les rayons X agissent à la fois sur l'air que traversent ces lignes de force dans l'espace compris entre AA et MM

Fig. 3.




(*effet primaire*), et en frappant le métal MM maintenant placé dans le champ électrique (*effet secondaire*).

Le second effet est ici bien plus considérable que le premier si MM est une lame d'un métal lourd. Disposons, en effet, une nouvelle feuille d'aluminium à la place de la feuille de métal lourd MM; la faible action de décharge que nous observons alors correspond assez exactement à l'effet primaire; elle lui est même un peu supérieure

à cause de l'action propre de l'aluminium et des rayons secondaires envoyés par l'air placé derrière. Nous pouvons rendre l'effet primaire beaucoup plus intense en reliant électriquement à la feuille d'or $f$ une plaque métallique M′ (*fig.* 3) isolée électriquement et assez rapprochée de MM pour échanger avec MM de nombreuses lignes de force; l'effet primaire peut atteindre alors l'effet secondaire (¹), c'est-à-dire que l'effet obtenu en plaçant le métal lourd en MM étant représenté par 2, l'effet obtenu quand MM est une feuille d'aluminium est voisin de 1.

Quelle que soit la grandeur de l'effet primaire, supposons-nous d'abord dans le cas où cet effet se produit presque seul. MM est alors une feuille d'aluminium battu d'une épaisseur de l'ordre du micron. Au-dessous de cette feuille mince MM disposons parallèlement à MM une lame ZZ d'un métal lourd, tel que le zinc, qui reçoive les rayons X transmis à travers MM. La rapidité de la décharge augmente aussitôt. Rapprochons la lame ZZ de MM parallèlement à elle-même; la rapidité de la décharge augmente graduellement. L'action est maximum quand la lame ZZ est appliquée contre la feuillé mince d'aluminium MM. Enlevons enfin cette feuille d'aluminium de manière que la lame ZZ remplace maintenant l'armature MM du condensateur (M, M′). L'effet secondaire seul augmente de $\frac{1}{10}$, par exemple, de sa valeur dans le cas du zinc, du cuivre, quand on met ainsi le métal lourd à nu. La plus grande partie au moins de l'*effet secondaire* de tels métaux est donc due à une action à distance, au rayonnement secondaire émané de ces métaux.

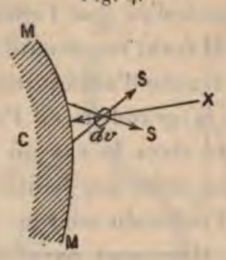
J'ai vérifié que les rayons secondaires rendent l'air con-

---

(¹) Les rayons X ne rencontrent pas M′. Plus ils en passent loin, plus l'effet primaire est faible. Ici encore on peut rendre l'effet primaire notablement plus faible que l'effet secondaire de MM en faisant tomber les rayons X sur M sous une incidence assez rasante et de manière que tout le faisceau de rayons X rencontre la surface MM.

ducteur de l'électricité, comme les rayons X, et peuvent décharger une surface métallique, comme dans les expériences de M. J. Perrin, sans rencontrer ni cette surface ni les surfaces avec lesquelles la première échange des lignes de force. De là l'explication suivante de la décharge d'un conducteur C (*fig.* 4) frappé par les

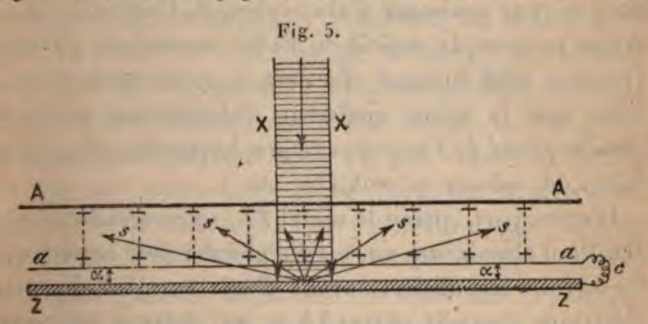
Fig. 4.




rayons X : chaque élément de volume *dv* de l'atmosphère adjacente au conducteur C est traversé à la fois par les rayons X incidents, par les rayons secondaires S, que le métal M émet sous l'influence des rayons X; si un autre conducteur C′ se trouve assez rapproché de C, l'élément de volume *dv* peut être traversé aussi par des rayons secondaires émanés du conducteur C′, ou même par les rayons tertiaires T, qui proviennent de chacun des conducteurs sous l'influence des rayons secondaires de l'autre ; en toute rigueur, il faut encore tenir compte des rayons disséminés envoyés dans l'élément *dv* par le reste de la masse du gaz. La conductibilité du gaz est produite dans chaque élément de volume *dv* du gaz sous l'influence de tous les rayons qui traversent cet élément; il y a lieu de supposer, comme on le fait pour les rayons X, que les rayons secondaires ou tertiaires agissent en libérant dans chaque élément de volume *dv* d'égales quantités d'électricité positive et négative que le champ électrique entraîne respectivement en sens opposés jusque sur les conducteurs électrisés négativement ou positivement.

On peut se demander si les effets *secondaires* ou *tertiaires*, évidemment nécessaires pour expliquer le mécanisme de la décharge, y suffisent complètement. L'expérience montre que l'effet secondaire électrique accompagne la production des rayons secondaires, leurs actions sur les plaques photographiques et sur les écrans luminescents. Au lieu du dispositif de la *fig.* 3 on peut employer celui de la *fig.* 5 et obtenir des résultats ana-

Fig. 5.




logues : un faisceau de rayons X traverse normalement les deux armatures d'aluminium AA et *aa* d'un condensateur plan ; on approche derrière *aa* une lame ZZ d'un métal lourd relié au sol comme *aa*; on constate que la vitesse de décharge de l'armature AA [1] augmente aussitôt. Quand ZZ touche *aa*, si l'on supprime cette feuille d'aluminium *aa*, d'épaisseur de l'ordre du micron, on voit ici encore augmenter l'effet secondaire. Cette augmentation s'explique suffisamment par l'*absorption* des rayons secondaires de ZZ dans l'aluminium : elle est de l'ordre de $\frac{1}{10}$ avec le zinc et le cuivre; or nous avons vu que l'action radiographique de ces métaux placés contre

[1] Il peut être commode d'étudier la vitesse de décharge de *aa*; dans ce cas AA est mise au sol et le potentiel de *aa* doit être assez élevé pour qu'on puisse négliger l'effet de décharge produit par les rayons de ZZ dans la couche d'air comprise entre *aa* et ZZ, sous l'influence de la force électromotrice entre les métaux *aa* et ZZ, liés par le fil métallique *c*.

la couche de gélatinobromure (*fig.* 11 et 12, Chap. II, § 6 du Mémoire précédent) était légèrement affaiblie par l'interposition d'une feuille d'aluminium de l'ordre du micron.

L'affaiblissement de l'effet secondaire électrique et celui de l'action radiographique, dans ces conditions, varient parallèlement; ils deviennent tous deux plus importants quand on passe du cuivre au zinc, au fer et au nickel, à l'étain, au platine et au plomb; pour ces deux derniers métaux, une épaisseur d'aluminium de l'ordre du micron arrête environ la moitié de l'effet secondaire électrique [résultat déjà indiqué (*loc. cit.*)]; nous avons vu justement que la même épaisseur d'aluminium arrête une grande partie de l'action radiographique des rayons secondaires des mêmes métaux (*loc. cit.*).

D'autre part, quand le métal ZZ, recouvert de la mince feuille d'aluminium *aa*, est éloigné derrière cette feuille, les rayons secondaires, avant d'agir sur l'air du champ électrique compris entre AA et *aa*, doivent traverser la couche d'air d'épaisseur $x$ comprise entre *aa* et ZZ; or l'effet secondaire électrique s'affaiblit dans ces conditions, comme on pouvait s'y attendre, d'après l'influence géométrique de la distance et l'absorption par l'air; la première influence est assez faible avec le dispositif de la *fig.* 5, il y a peu de rayons secondaires qui n'entrent pas dans le condensateur quand l'épaisseur $x$ est, par exemple, de $1^{mm}$, le diamètre des armatures AA et *aa* étant de plusieurs centimètres; or, dans ces conditions, l'effet secondaire du cuivre, par exemple, s'affaiblit à peine, tandis que celui du platine diminue d'une fraction notable de sa valeur; nous avons vu justement que les rayons du platine sont fortement absorbés par l'air (Chap. II, § 5 et 6 du Mémoire précédent). D'une manière générale, il n'est pas nécessaire, même pour les métaux très lourds comme l'or, le platine, le plomb, d'admettre qu'une partie notable de l'effet du métal soit due à un phénomène superficiel. Je montrerai plus loin (Chap. II, § 5) que la surface d'un

métal est le siège d'un phénomène électrique, mais lié à l'*émission* des rayons secondaires, essentiellement différent de l'ionisation superficielle imaginée par M. J. Perrin et qui ne saurait produire un effet *superficiel* de décharge appréciable tant que l'air n'est pas extrêmement raréfié.

Conformément à ce qui précède, l'action d'un métal dans la décharge n'est pas uniquement définie, comme le pensait M. J. Perrin, par la nature du métal, la nature et la pression du gaz ambiant, l'intensité du champ électrique, la forme et l'étendue de la surface métallique. Elle dépend de l'épaisseur du métal et augmente avec cette épaisseur (*cf.* le Mémoire précédent, Chap. II, § 2 et 6). Elle augmente avec le volume du gaz soumis à l'action électrique des rayons secondaires. M. J. Perrin a reconnu lui-même, conformément à mon explication, que l'effet dû au métal dans la décharge d'un condensateur augmente quand on augmente la distance des armatures [1]; il faut toutefois prendre garde que la signification de l'effet observé est extrêmement complexe et ne saurait servir à étudier l'absorption des rayons secondaires par l'air :

1° Les rayons secondaires émis par une armature MM d'un métal lourd (*fig.* 7) qui reçoit les rayons X à travers une armature d'aluminium AA, sont en partie émis latéralement en dehors du condensateur et traversent de l'air soumis à un champ électrique notablement inférieur à celui qui règne entre les deux armatures. Or l'action de décharge varie dans le même sens que la valeur du champ électrique. Les rayons secondaires latéraux sont donc mal utilisés et la proportion de ces rayons est d'autant plus importante que l'armature MM est plus éloignée de AA [2].

2° Une partie de l'action du métal M est due à ce

---

(1) J. Perrin, *Comptes rendus*, t. CXXVI; 17 janvier 1898.

(2) Cela est vrai *a fortiori* quand l'armature AA est formée d'un disque $\alpha\beta$ communiquant seul avec l'électromètre et entouré d'un anneau de garde (*fig.* 6); les rayons cessent d'avoir toute action dès qu'ils

que les rayons secondaires envoyés par M sur AA y donnent quelques rayons tertiaires dont l'action électrique est, elle aussi, d'autant plus faible que la source des rayons secondaires est plus éloignée de AA. Cette influence des rayons tertiaires n'est toutefois notable que pour un condensateur dont les armatures sont seulement distantes de quelques millimètres, par exemple.

---

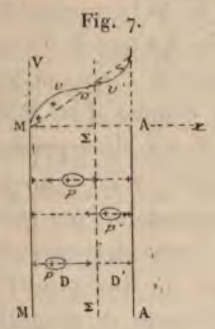
sortent du volume d'air compris entre les deux armatures et limité à la surface du cylindre de base $\alpha\beta$. C'est ce qui arrive dans l'expérience décrite page 51 du Mémoire de M. J. Perrin [*Ann. de Chim. et de Phys.* (7), t. XI, p. 545] : le déplacement d'un pinceau de rayons X de $c$ en $c'$ (flèches de la *fig.* 6) transporte le centre d'émission des rayons

Fig. 6.

secondaires en dehors du champ électrique utile; ce sont alors seulement certains rayons secondaires inclinés sur MM qui sont utilisés; l'action des rayons secondaires issus de $cc'$ sur l'air de l'hémisphère $c'd_1d'_1$ est inutilisée; de même, dans l'hémisphère de rayon $c'c$, l'action n'est utile que dans la partie hachurée; on s'explique ainsi que les armatures AA, MM étant distantes de $2^{cm}$, la majeure partie de l'action du métal MM frappé par un pinceau étroit de rayons X disparaisse quand ce pinceau (flèches de la *fig.* 6) subit un déplacement latéral $cc'$ d'au moins $5^{mm}$; cela est surtout vrai si le métal M émet des rayons secondaires dont l'action électrique est très affaiblie par quelques millimètres d'air, et c'est justement le cas du plomb qui forme l'armature MM dans cette expérience de M. J. Perrin. Les influences signalées ci-après interviennent aussi dans cette expérience.

3° Sous l'influence des rayons X, le champ électrique cesse d'être uniforme dans toute l'épaisseur du condensateur et se localise principalement au voisinage des armatures. M. Child, qui a découvert ce phénomène [1], a observé que, par exemple, avec un condensateur dont les armatures étaient à une différence de potentiel de 120 volts et distantes de $60^{mm}$, il existait, dans une couche d'air d'environ $3^{mm}$ au voisinage de chaque armature, un champ correspondant à un gradient d'environ 100 volts par centimètre, tandis que le champ était environ dix fois plus petit en moyenne dans les $54^{mm}$ d'air restant. L'action de décharge augmentant avec le champ, on comprend que l'effet dû aux rayons secondaires soit, indépendamment

Fig. 7.




de l'absorption par l'air, plus grand dans les premières couches d'air au voisinage du métal. L'ensemble de ces circonstances permet de comprendre que l'action due au métal M augmente seulement d'une fraction de sa valeur, comme l'a observé M. J. Perrin, quand la distance des

---

[1] Child, *Ueber die Potentialgradienten an Metalelectroden bei der Entladung durch X-Strahlen* (*Wied. Annalen d. Physik*, t. LXV, p. 152, et aussi *The Phys. Rev.*, t. V, p. 193; 1897). Le phénomène a été étudié depuis par Zeleny (*Phil. Mag.*, 5e série, t. XLVI, p. 120; juillet 1898). Je ne connaissais pas encore ce dernier Mémoire lorsque j'ai donné aux *Comptes rendus* du 4 juillet 1898 l'explication du phénomène telle que je l'expose ici et qui est tout à fait d'accord avec la théorie détaillée de M. Zeleny.

deux armatures MM et AA augmente de $1^{mm}$ à $10^{mm}$, avec un métal comme le zinc.

Quant aux phénomènes observés par M. Child, ils s'expliquent bien comme il suit : à travers chaque surface de niveau Σ du champ électrique (*fig.* 7) il passe un double flux d'électricité, savoir : 1° un flux négatif formé de charges négatives que les rayons ont libérées dans la couche d'air comprise entre Σ et l'armature négative MM et que le champ électrique entraîne vers AA; 2° un flux positif formé de toutes les charges positives libérées dans la couche d'air comprise entre Σ et AA. Ces flux d'électricité se déplacent avec des vitesses finies de l'ordre de quelques centimètres par seconde [1]. Ne considérons d'abord que l'action des rayons X. Si la surface Σ est plus rapprochée de l'armature positive AA que de l'armature négative MM, le flux positif qui traverse Σ émane d'une couche d'air ΣA plus mince que la couche d'air ΣM, d'où émanent les charges négatives; il y a alors prédominance du flux négatif, c'est-à-dire qu'il y a en Σ un excédent d'électricité négative libre en mouvement, par suite une diminution du potentiel. Près de l'armature négative MM, au contraire, il y a prédominance de flux positif et augmentation du potentiel. Si la différence de potentiel des armatures est maintenue invariable, la chute de potentiel est donc localisée près des armatures; le gradient du potentiel, qui était représenté par la ligne droite M*o* avant l'action des rayons X, devient, quand les rayons X agissent, une ligne courbe infléchie telle que M*vov'*. Le régime permanent une fois établi, la densité cubique de l'électricité libre est constante sur chaque surface de niveau Σ, et elle est d'autant plus grande en valeur absolue que la surface Σ est

[1] *Voir* Chap. II, § 2. La vitesse du flux purement négatif produit par la lumière ultra-violette est ordinairement du même ordre dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dans un champ de quelques volts par centimètre (*cf.* H. Buisson, *Comptes rendus* du 25 juillet 1898).

plus rapprochée de l'une ou l'autre des deux armatures. Elle sera nulle sur la surface équidistante des deux armatures si les charges positive et négative se déplacent avec la même vitesse, et le potentiel y aura la même valeur que si les rayons X n'agissaient pas. En réalité, M. Child a observé que la surface de niveau sur laquelle le potentiel demeure inaltéré par le passage des rayons X est un peu plus éloignée de l'armature négative MM que de l'armature positive AA, comme le montre la *fig.* 7. Cela s'explique bien si l'on admet que les charges négatives se déplacent dans l'air un peu plus vite que les charges positives.

Si les rayons X pénètrent normalement à travers l'armature d'aluminium AA et frappent l'armature MM formée d'un métal lourd, les rayons secondaires du métal M interviennent et accélèrent la vitesse de décharge du condensateur. Leur action est plus importante dans les couches d'air voisines de MM que dans les couches d'air voisines de AA, où les rayons secondaires arrivent affaiblis par l'influence de la distance et de l'absorption par l'air; les charges positives libérées dans l'air près de MM, par les rayons secondaires de MM, sont entraînées aussitôt vers MM; les charges négatives sont entraînées à droite et agissent sur un parcours plus long, en sorte que l'effet qui domine est la diminution de l'excédent des charges positives libres près de MM. En effet, M. Child a observé que l'altération du gradient près de l'armature MM frappée par les rayons X est plus faible si cette armature est formée d'un métal lourd que si elle est en aluminium, et d'autant plus que le métal absorbe davantage les rayons X, ce qui justement correspond, pour les métaux étudiés par M. Child, à une émission secondaire dont l'action est plus grande et plus localisée près de l'armature MM.

Tout ce qui précède est relatif à la décharge d'une lame métallique frappée par les rayons X du côté de sa face électrisée. Si la lame n'est pas assez épaisse pour arrêter les rayons X et qu'elle soit frappée par l'autre face, les

rayons secondaires postérieurs la déchargent en même temps que les rayons X transmis. C'est ce qui arrive, par exemple, dans les expériences signalées déjà au sujet de l'influence des rayons secondaires postérieurs sur la transparence apparente d'une lame formant, par exemple, la paroi, reliée au sol, d'un électroscope (Chap. I, § 2), et au sujet de l'influence de l'ordre d'un système de deux lames, formant ou non la paroi d'un électroscope, sur la transparence apparente du système (Chap. I, § 3). Des phénomènes de même espèce ont été reconnus après moi par le professeur A. Winkelmann [1].

Parmi les divers caractères de l'effet secondaire électrique, il importe de signaler le fait qu'il peut atteindre et même dépasser l'effet primaire, dû aux rayons X, quand ils agissent sur un condensateur dont on rapproche suffisamment les armatures. On comprend, en effet, que l'effet des rayons secondaires, plus important dans les premières couches d'air voisines du métal rayonnant, diminue avec l'épaisseur de la lame d'air du condensateur bien moins vite que l'effet primaire. D'autre part, les rayons secondaires d'un métal lourd étant beaucoup plus absorbés par l'air que ne le sont les rayons X incidents, on comprend que la conductibilité de l'air provoquée par les rayons secondaires puisse être plus importante que celle que provoquent les rayons X, bien que les rayons secondaires émis par une mince couche superficielle ne doivent représenter qu'une petite partie de l'énergie des rayons X incidents; on peut dire qu'il y a une sorte de compensation entre la petitesse de la couche d'émission des rayons secondaires très transformés et leur faible pouvoir de pénétration, qui en est précisément la conséquence. La même remarque s'applique aux actions radiographiques, qui utilisent surtout les rayons les plus absorbables et

(1) A. Winkelmann, *Wied. Annalen d. Physik*, t. LXVI, p. 1; 1898. Mémoire analysé dans l'*Éclairage électrique*, t. XXI, p. 349; 1899. *Cf.* G. Sagnac, *Comptes rendus* du 26 juillet 1897, t. CXXV, p. 230, et du 7 février 1898, t. CXXVI, p. 467.

présentent d'assez grandes analogies avec les actions électriques; rappelons, par exemple, que l'importance de l'effet secondaire électrique ou radiographique dans l'effet total augmente quand les rayons X sont filtrés par un écran et deviennent plus pénétrants (*voir* Chap. II, § 3 et 7 du Mémoire précédent; ce Chapitre, § 2; enfin, ci-après, Chap. II, § 5).

Il résulte des différences observées entre les trois modes principaux d'action des rayons X ou secondaires (action électrique, radiographique ou radioscopique, Chap. I, § 6 du Mémoire précédent, et ce Chapitre, § 2 et 3) qu'on n'a aucune raison de supposer aucun de ces modes d'action relié simplement à l'énergie des rayons incidents; tout dépend du mode d'utilisation des rayons; en particulier, à mesure que l'épaisseur de la lame d'air d'un condensateur augmente, l'importance relative des rayons les moins pénétrants, qui sont absorbés dans les premières couches d'air, va en diminuant et les différences entre le récepteur électrique et l'écran luminescent sont atténuées; il est clair aussi que l'épaisseur de la couche sensible photographique ou de la couche de sel luminescent employées ne sont pas sans influence. Seul le phénomène de l'échauffement des métaux frappés par les rayons X, découvert et étudié par le professeur Dorn [1], puis par M. Schœps [2], par MM. E. Rutherford et R.-K. Mc. Klung [3], pourrait permettre d'étudier l'énergie des rayons X, du moins celle des rayons absorbés. Il résulte du mécanisme de l'émission secondaire (*voir* Chap. II, § 2, 3 et suiv. du Mémoire précédent) qu'une partie au moins de la transformation de l'énergie des rayons X en chaleur dans la masse d'un métal lourd est précédée de leur trans-

---

(1) E. DORN, *Wiedemann's Annalen*, t. LXIII, p. 160; 1897.

(2) K. SCHŒPS, *Brande's Zeitschrift für Naturwiss. Stuttgart*; t. LXXII, p. 145; 1899.

(3) E. RUTHERFORD et R.-K. MC.-KLUNG, *Proceed. of the Royal Soc.*, t. LXVII, p. 245, 14 novembre 1900.

formation en rayons moins pénétrants qui sont étouffés avant d'avoir pu émerger du métal.

---

## CHAPITRE II.

### COMPARAISON DES RAYONS DE RÖNTGEN ET DES RAYONS SECONDAIRES AVEC LES RAYONS ULTRA-VIOLETS ET AVEC LES RAYONS CATHODIQUES.

1. Dissymétrie dans la décharge par les rayons de Röntgen et par les rayons secondaires. — 2. Généralisation de la notion de rayons cathodiques. — 3. Analogie de la décharge par les rayons de Röntgen et par les rayons secondaires avec la décharge par les rayons ultra-violets de Lenard. — 4. Analogie des rayons de Röntgen et des rayons secondaires avec les rayons ultra-violets. — 5. Analogie des rayons secondaires et des rayons cathodiques. Électrisation négative des rayons secondaires des métaux lourds.

1. *Dissymétrie dans la décharge par les rayons de Röntgen et par les rayons secondaires.* — La décharge par les rayons ultra-violets ne s'exerce sensiblement que sur les conducteurs électrisés *négativement*, frappés par les rayons; elle est d'essence *dissymétrique*. La décharge par les rayons de Röntgen et par les rayons secondaires a son siège dans le gaz soumis au champ électrique des conducteurs; elle est d'essence *symétrique*, en ce sens que les rayons libèrent dans le gaz d'égales quantités d'électricité positive et d'électricité négative; il importe de rechercher si, dans certains cas, la vitesse de décharge peut être différente suivant que le conducteur étudié est électrisé négativement ou positivement. Je n'ai pu reconnaître nettement une dissymétrie de ce genre permettant de rapprocher la décharge, dans l'atmosphère, par les rayons de Röntgen ou par les rayons secondaires de la décharge par les rayons ultra-violets. J'ai déjà insisté sur les circonstances qui peuvent donner à la décharge d'un condensateur frappé par les rayons de Röntgen l'apparence d'une action localisée à la surface des armatures (*voir*

Chap. I, § 4). D'autre part, le fait que le champ électrique tend à se localiser ([1]) auprès de l'armature négative d'un condensateur plus encore qu'auprès de l'armature positive peut faire paraître l'action de décharge inégalement localisée ou inégalement intense suivant le signe de la charge du conducteur; cette influence est négligeable si la différence de potentiel des armatures du condensateur étudié est suffisante pour qu'on puisse négliger relativement les variations de potentiel dues à la présence des charges électriques libérées dans le gaz par les rayons; j'ai déjà dit que la dissymétrie de l'altération du gradient du champ électrique peut s'expliquer par une vitesse de translation plus grande pour les charges négatives que pour les charges positives.

Voici une autre cause de dissymétrie dans la décharge, qui est particulièrement importante et qui paraît tenir à une inertie dynamique de particules électrisées (*ions*) libérées dans le gaz par les rayons et lancées par la force du champ électrique. J'ai toujours observé que les rayons X ou les rayons secondaires dissipent avec la même vitesse, à $\frac{1}{100}$ près environ, l'électrisation positive ou l'électrisation négative d'un métal placé dans l'air à la pression atmosphérique, si ce métal reçoit les rayons à travers des orifices percés dans une enveloppe métallique C qui est soigneusement reliée au sol et qui ne laisse pas sortir de lignes de forces issues du métal électrisé, *sous la condition expresse qu'aucun champ électrique ne règne à l'extérieur de la cage* C *sur le trajet des rayons*. Mais une notable inégalité entre les vitesses de dissipation des deux électricités apparaît si la cage métallique C est électrisée, ou si un corps électrisé est placé à l'extérieur de la cage C.

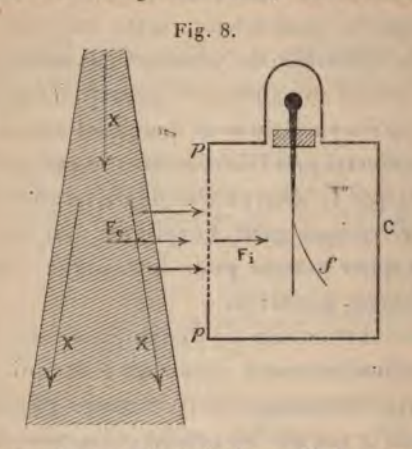
Un faisceau de rayons X (*fig.* 8) passe, dans l'air,

---

([1]) J'ai fait remarquer (*loc. cit.*) que la nature du métal frappé par les rayons de Röntgen influe sur la localisation du champ au voisinage du métal.

près d'une fine toile métallique, ou d'un écran métallique percé d'orifices, qui ferme électriquement en *pp* le champ intérieur $F_i$ d'un électroscope. Il y a toujours une légère action de décharge $\alpha$ de la feuille d'or $f$ en l'absence de tout champ extérieur; elle est due à l'action

Fig. 8.




des rayons secondaires disséminés par l'air atmosphérique. Quand il existe un champ extérieur $F_e$, on vérifie dans tous les cas la loi suivante :

Si le champ extérieur $F_e$ et le champ intérieur $F_i$ sont de même sens, à l'action de décharge primitive $\alpha$, mesurée par l'inverse du temps de décharge quand $F_e$ est nul, s'ajoute une action *accélératrice* A souvent très supérieure à $\alpha$. Si $F_e$ et $F_i$ sont de sens contraires, la présence du champ $F_e$ entraîne une action supplémentaire *a retardatrice* $\left(\text{qui s'est toujours montrée inférieure à } \alpha \text{ et généralement comparable à } \frac{\alpha}{2}\right)$. Voici quelques exemples: 1° Cage électrisée négativement (en communication permanente avec une bouteille de Leyde) et fermée par une fine toile métallique *pp*; feuille d'or $f$ négative, chute de $f$, de $90^{mm}$ à $100^{mm}$ d'une échelle placée derrière, observée dans un viseur, en 18 secondes; feuille $f$ positive, chute de $f$ de $90^{mm}$ à $92^{mm},5$ seulement, en 75 secondes.

2° Même dispositif; mais la toile *pp* est remplacée par une plaque de plomb percée de plusieurs orifices circulaires de $1^{cm}$ de diamètre. Cage au sol et pas de champ extérieur; *f* positive ou négative tombe de $66^{mm}$ à $98^{mm},5$ en 25 secondes. Cage électrisée négativement; *f* négative tombe de $90^{mm}$ à $100^{mm}$ en 13 secondes; *f* positive tombe de $90^{mm},5$ à $93^{mm}$ seulement en 75 secondes.

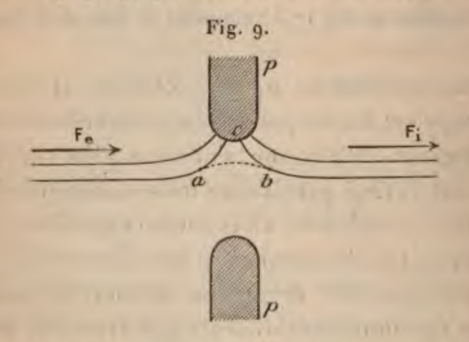
3° Même dispositif qu'en 2°; mais on maintient la cage C au sol et l'on électrise une lame L d'aluminium placée devant la cage dans le faisceau de rayons X. Si L est au sol, comme C, *f* positive ou négative tombe de $90^{mm}$ à $95^{mm}$ en 66 secondes. Si L est négative, *f* tombe de la même quantité en 18 secondes seulement si son électrisation est positive et en 175 secondes si son électrisation est négative.

*L'action retardatrice a*, qui s'observe si bien quand l'électroscope est fermé par la plaque percée d'ouvertures (expériences 2° et 3°), ne s'observe plus sensiblement quand il est fermé par la fine toile métallique; *l'action accélératrice* A subsiste alors seule (expérience 1°); elle subsiste sans s'affaiblir beaucoup quand on place la plaque percée d'orifices à $3^{mm}$ devant ou derrière la toile métallique et en communication électrique avec cette toile; elle disparaît à son tour si, au lieu de la plaque, on place devant la toile métallique une seconde toile fine en communication électrique avec la première; elle disparaît aussi, et les deux électricités fuient sensiblement avec la même vitesse, si l'entrée de l'électroscope est fermée par une feuille métallique même mince, telle qu'une feuille d'aluminium battu de 2 ou 3 microns d'épaisseur, dépourvue de déchirures et de trous visibles à l'œil nu.

2. *Généralisation de la notion de rayons cathodiques.* — Les phénomènes précédents se présentent dès qu'il existe à l'extérieur de la cage C un champ électrique $F_e$ de quelques volts par centimètre, encore bien inférieur au

champ $F_i$, de l'ordre de 100 volts par centimètre, qui règne dans la cage C. En aucun cas, même quand $F_e$ est très énergique, la feuille d'or électrisée $f$ ne se déplace quand on excite le champ extérieur $F_e$. Il ne me paraît pas possible d'expliquer les phénomènes signalés en admettant qu'une petite partie des lignes de forces du champ $F_i$ viennent, lorsqu'on excite $F_e$, se raccorder directement avec des lignes de forces du champ $F_e$. Je pense que les charges électriques libérées par les rayons dans l'air soumis au champ électrique extérieur $F_e$ suivent *à peu près* les lignes de forces de ce champ avec une certaine *vitesse*. Mais quand la ligne de force du champ $F_e$ se recourbe *rapidement* (*fig.* 9) pour aboutir à un bord $c$ d'une ouverture de la paroi $pp$ de l'électroscope, on comprend

Fig. 9.




que, si la charge électrique possède une force vive suffisante, elle puisse quitter la ligne de force du champ $F_e$ et bondir suivant un certain chemin $ab$ jusqu'à une ligne de force du champ $F_i$. Si $F_i$ est de même sens que $F_e$, les charges ainsi projetées dans le champ intérieur y forment un flux électrique qui accroît le flux de décharge normal parce qu'il est de *même sens;* d'où une augmentation de la rapidité de décharge de la feuille d'or. Dans le cas contraire, les flux sont *opposés* et il y a *retard;* mais, dans ce cas, le flux supplémentaire dû à la projection électrique du champ $F_e$ est rapidement ramené vers $p$ par le champ $F_i$,

avant même d'avoir pu prendre une direction voisine de celle du flux normal; on comprend alors que l'action retardatrice *a* n'apparaisse nettement que si les charges issues de l'extérieur pénètrent assez avant dans l'intérieur de la cage C ([1]). Cela sera réalisé si les ouvertures de la cage C sont assez larges (expériences 2° et 3°), et pas sensiblement si elles sont assez étroites (expérience 1° faite avec une toile métallique dont la maille a environ un cinquième de millimètre de côté). On prévoit aussi et l'expérience confirme que le retard (expériences 2° et 3°) augmente avec le champ extérieur $F_e$; les lignes de forces entrent alors, en effet, plus avant dans la cage C et s'y recourbent plus complètement; d'autre part, les charges électriques amenées par le champ extérieur $F_e$ sont sans doute animées d'une plus grande vitesse.

Ainsi les phénomènes que j'ai signalés paraissent dus à un flux de charges électriques qui, animées de certaines vitesses, refusent de recourber très rapidement leur trajectoire suivant les lignes de forces aboutissant aux bords des ouvertures de la cage de l'électroscope; elles pénètrent ainsi comme un *bombardement* dans l'intérieur de la cage, sans toutefois que leur force vive suffise à leur faire traverser une épaisseur notable d'air à la pression atmosphérique, où ne règne aucun champ électrique (entre deux toiles métalliques identiques, *voir* § 1), ni une épaisseur d'aluminium de l'ordre du micron.

On peut se proposer de dévier ce bombardement par l'*action de l'aimant* et, en opérant dans des *gaz raréfiés*, lui faire atteindre des vitesses de plus en plus grandes,

---

([1]) Le flux supplémentaire retardateur ne vient donc pas jusqu'à la feuille électrisée *f*; mais, avant d'être repoussé jusqu'à la surface des parois *pp*, où il vient se perdre, il *neutralise* en partie les charges de signe contraire du flux primitif dû à l'action primitive de décharge α, qui cheminent en sens inverse et arrivent ainsi affaiblies sur la feuille *f*, d'où l'affaiblissement de la décharge de *f*.

surtout si le champ extérieur est produit par de très grandes différences de potentiel. Sans doute le bombardement traversera-t-il alors une mince feuille d'aluminium et deviendra-t-il progressivement comparable aux *rayons cathodiques*. Déjà l'on peut remarquer que, d'après les expériences dues à M. Child (*voir* Chap. I, § 4), les rayons X qui passent entre les deux armatures d'un condensateur chargé localisent la chute du potentiel au voisinage des armatures et un peu plus auprès de l'armature négative qu'auprès de l'armature positive. Je pense que, la pression des gaz diminuant, la chute de potentiel se localiserait de plus en plus auprès de l'armature négative, grâce à une augmentation de plus en plus grande de la vitesse du flux d'électricité négative par rapport au flux d'électricité positive; le flux négatif formerait alors les rayons cathodiques que nous connaissons, capables de parcourir de grandes distances dans le vide de Crookes, de se diffuser au travers de minces feuilles d'aluminium (Lenard) pour se propager, en dehors du tube où ils ont pris naissance, sur des mètres de longueur dans un gaz très raréfié, sur quelques centimètres seulement dans l'atmosphère qui les absorbe et les diffuse (¹).

On aurait ainsi toute une série de flux anodiques et cathodiques depuis le bombardement vraisemblablement très lent et très diffusable que j'ai produit et étudié dans l'atmosphère, jusqu'aux rayons cathodiques considérablement plus rapides et mieux définis excités dans le vide de Crookes sous l'influence de différences de potentiel relativement considérables. Depuis que j'ai fait ces observations et ces rapprochements (²), le professeur J.-J. Thomson et ses élèves ont établi que les charges électriques ou *ions*

(¹) P. Lenard, *Wied. Annalen d. Physik*, t. LI, p. 223; 1894; t. LII, p. 23; 1894; et t. LVI, p. 255; 1895.

(²) Pli cacheté déposé à l'Académie des Sciences le 18 juillet 1898, ouvert dans la séance du 5 février 1900.

libérées dans les gaz par les divers agents (rayons X, ultra-violets ou des corps radio-actifs, flammes) (¹) se propagent dans l'air atmosphérique avec des vitesses de quelques centimètres par seconde sous l'influence de champs électriques de quelques volts par centimètre, tandis que les rayons cathodiques ordinaires paraissent, d'après la comparaison de leur déviation magnétique avec leur déviation électrique, se propager avec des vitesses atteignant jusqu'à 100 000$^{km}$ par seconde. Enfin il n'est pas douteux qu'à l'intérieur d'un tube de Crookes les rayons de Röntgen excités par les rayons cathodiques n'augmentent l'émission cathodique elle-même; ils doivent libérer dans le gaz raréfié des charges électriques que le champ électrique dirige et divise en deux flux inverses, l'un négatif, relativement rapide, qui s'éloigne de la cathode (rayons cathodiques), l'autre positif, relativement lent et ramené par le champ électrique sur la cathode (²).

3. *Analogie de la décharge par les rayons de Röntgen et par les rayons secondaires avec la décharge par les rayons ultra-violets de Lenard.* — Il résulte des expériences décrites dans le présent travail que la décharge d'un conducteur soit positif, soit négatif, est provoquée par les rayons de Röntgen ou les rayons secondaires :

1° Quand le conducteur reçoit directement les rayons;

2° Quand un corps voisin lui envoie des rayons disséminés (rayons secondaires ou tertiaires);

3° Quand le gaz soumis au champ électrique du conducteur est traversé par un faisceau de rayons, même si ce

---

(¹) M. P. Villard a réalisé avec les ions produits par les flammes l'expérience analogue à celle que le dispositif de la *fig.* 8 m'a permis de réaliser avec les ions produits par les rayons de Röntgen (P. Villard, *Société française de Physique*, séance du 16 mars 1900).

(²) Ce flux positif pourrait constituer, en partie, du moins, l'afflux cathodique de M. P. Villard (*cf.* P. Villard, *Journal de Physique*, t. VIII, p. 5 et 140; 1899).

faisceau ne frappe aucun des conducteurs électrisés, ni directement, ni après dissémination;

4° Quand un faisceau de rayons traverse le gaz soumis à un champ électrique $F_e$ extérieur au champ électrique $F_i$ du conducteur, mais de même sens que $F_i$ et séparé du champ $F_i$ par un écran conducteur discontinu (et même sans doute par un écran continu suffisamment mince, si le gaz étudié est suffisamment raréfié et le champ $F_e$ suffisamment intense).

Ces quatre principaux modes de décharge se groupent d'ailleurs autour du troisième; ils résultent donc tous plus ou moins *indirectement* d'un effet qui a son siège dans la masse du gaz soumis à la fois à l'action du champ électrique et à celle des rayons. Il semble ainsi y avoir opposition complète entre le mode d'action des rayons de Röntgen ou des rayons secondaires et l'action de décharge que les rayons ultra-violets exercent uniquement quand ils *frappent* un corps *négatif*. La différence semble d'autant plus profonde qu'il ne paraît pas y avoir dans le mode de décharge par les rayons de Röntgen, ni par les rayons secondaires, agissant dans l'atmosphère, de dissymétrie partielle annonçant la dissymétrie profonde de la décharge par les rayons lumineux. Mais s'il n'y a pas de rayons de Röntgen ni de rayons secondaires qui se rapprochent, à ce point de vue, des rayons lumineux jusqu'ici étudiés, on peut se demander si, inversement, il n'y a pas d'autres rayons lumineux se rapprochant à ce point de vue des rayons de Röntgen et des rayons secondaires. C'est justement le cas des rayons lumineux ultra-violets récemment découverts et étudiés par le professeur Lenard (1). En voici le mode de production et les principales propriétés :

(1) P. Lenard, *Ueber Wirkungen des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper* (*Drude's Annalen d. Physik*, t. I, p. 486-507; 1900). *Ueber die Elektricitätszerstreuung in ultra-violett durchstrahlter Luft* (*loc. cit*, t. III, p. 298-319; 1900).

Les étincelles électriques produites par un gros inducteur, actionné par un interrupteur de Wehnelt et relié à une bouteille de Leyde, éclatent entre deux pointes de métal (Al, Cd, Sn, Pb, Zn ou Mg). Elles sont le siège d'une émission de rayons ultra-violets qui se propagent en ligne droite, se réfractent à travers le spath fluor, le sel gemme, le quartz suivant des indices de réfraction correspondant, d'après les formules de dispersion extrapolées, à des longueurs d'onde allant de $0^{\mu},19$ à $0^{\mu},14$ et sans doute en deçà.

Ces rayons sont capables de provoquer, comme les rayons de Röntgen, les rayons cathodiques, les rayons émis par les corps radio-actifs et les rayons ultra-violets déjà connus, la formation d'un brouillard dans un jet de vapeur d'eau sursaturée. Or, tandis que les rayons ultra-violets antérieurement étudiés ne produisent une décharge qu'en frappant (directement ou après diffusion) un corps négatif et n'ont aucune action tant qu'ils rencontrent seulement un conducteur positif [1] ou un gaz soumis au champ électrique des conducteurs, les rayons ultra-violets de Lenard agissent sensiblement à la manière des rayons de Röntgen et des rayons secondaires : ils peuvent décharger non seulement les conducteurs électrisés négativement, mais encore les conducteurs électrisés positivement, dans certains cas avec la même vitesse, et cela même quand ils ne frappent point de conducteurs négatifs, soit directement, soit après diffusion; *ils agissent surtout en rendant le gaz qu'ils traversent conducteur de l'électricité;* la nature de la surface qu'ils frappent est sensiblement indifférente. Cette action des rayons ultra-violets de Lenard sur la *masse même du gaz*, sans inter-

---

[1] Toutefois, M. Branly avait déjà observé, au cours de ses recherches (*Journal de Physique*, 3e série, t. II, p. 300; 1893) que l'étincelle de décharge d'un condensateur émet une lumière très active sur les corps négatifs et *active aussi*, très faiblement il est vrai, *sur les corps positifs*.

vention nécessaire d'un corps solide ou liquide, est nouvelle. Les anciennes expériences de Hertz et de Hallwachs, ainsi que celles qui ont suivi, étudiaient seulement les actions électro-optiques qui ont leur siège sur la *surface* des corps solides ou liquides.

4. *Analogie des rayons de Röntgen et des rayons secondaires avec les rayons ultra-violets.* — Les rayons ultra-violets de Lenard traversent très bien le spath fluor, le gypse, le sel gemme, le quartz, mais non quand ces corps sont pulvérisés; ils sont arrêtés par quelques millimètres de spath d'Islande ou d'aragonite, par quelques centièmes de millimètre de papier, de gélatine, de celluloïd. L'eau, transparente en couche mince, est opaque sous une épaisseur de $1^{mm},3$. Ces rayons se propagent bien *dans le vide,* mais l'air, l'oxygène, le gaz carbonique et surtout le gaz d'éclairage les arrêtent, *d'autant plus énergiquement d'ailleurs que la longueur d'onde des rayons est plus petite.* Ainsi l'étincelle entre deux pointes d'aluminium émet un *faisceau hétérogène* qui comprend les rayons de longueurs d'onde un peu supérieures ou un peu inférieures à $0^{\mu},19$ déjà étudiés par M. A. Cornu (1), lesquels sont arrêtés par quelques mètres d'air atmosphérique, puis des rayons de longueurs d'onde plus faibles étudiés par le professeur Lenard, lesquels sont arrêtés par quelques décimètres d'air, ou par quelques centimètres seulement pour ceux dont la longueur d'onde descend à $0^{\mu},14$; ces derniers traversent encore très bien l'hydrogène; mais le faisceau émis par une étincelle d'aluminium ou de cadmium placée à $1^{mm}$ d'une paroi de quartz, et transmis au delà de cette paroi dans un récipient où règne le vide, est affaibli à son

(1) A. CORNU, *Sur l'absorption par l'atmosphère des radiations ultra-violettes* (*Comptes rendus,* t. LXXXVII, p. 1285; t. LXXXVIII, p. 1101; t. LXXXIX, p. 808; t. XC, p. 943). M. A. Cornu a démontré que le spectre de la lumière solaire filtrée par l'atmosphère terrestre s'arrête à $0^{\mu},293$, par suite de l'absorption des radiations ultra-violettes extrêmes. Encore faut-il observer à une certaine altitude pour prolonger le spectre solaire jusqu'à cette limite.

tour, quand on fait entrer de l'hydrogène dans le récipient à paroi de quartz; l'hydrogène, dans ces conditions, devient conducteur de l'électricité; cela semble indiquer, à défaut d'expériences de réfraction spéciale, qu'il y a encore dans les faisceaux émis par les étincelles, éclatant entre deux pointes d'aluminium ou de cadmium, des rayons ultra-violets arrêtés par quelques millimètres d'air et absorbés sensiblement par l'hydrogène même. Comme les autres, ces rayons éminemment absorbables par les gaz sont arrêtés par le mica, mais traversent le spath fluor, le gypse, le sel gemme; ils rejoignent sans doute les rayons ultra-violets extrêmes de M. V. Schumann (¹) ($\lambda = 0^{\mu},1$), qui sont arrêtés par $\frac{1}{10}$ de millimètre d'air atmosphérique et ne peuvent être étudiés que dans l'hydrogène raréfié.

Les considérations théoriques qui m'ont permis d'expliquer, dans l'hypothèse ondulatoire, la propagation rectiligne des rayons de Röntgen (²) sans réfraction ni réflexion régulière, conduisent encore aux résultats suivants : dès que la longueur d'onde $\lambda$ n'est pas très considérable par rapport au double de la distance moyenne $d$ des particules, le corps, si pur et si homogène soit-il d'ailleurs, doit diffuser en tous sens une partie de la lumière qu'il reçoit, pendant qu'une autre partie traverse le milieu en ligne droite en se réfractant et se réfléchissant suivant les lois ordinaires.

---

(¹) V. SCHUMANN, *Sitzungsber. d. K. Akademie d. Wissensch. zu Wien*, 2ᵉ série, t. CII, p. 415-625; 1893. *Eders Jarhrb.;* 1896.

Tandis que le professeur Lenard a étudié les rayons ultra-violets au moyen de leur action sur un jet de vapeur sursaturée ou de la conductibilité qu'ils communiquent aux gaz, M. V. Schumann avait étudié spectroscopiquement au moyen de *plaques photographiques spéciales* à sel d'argent sensiblement non émulsionné, les radiations émises, à travers une paroi de spath fluor dans l'hydrogène raréfié, par un tube de Plücker renfermant de l'hydrogène pur. Récemment M. V. Schumann a fait remarquer que l'hydrogène ne cessait d'être transparent pour l'ultra-violet extrême que sous l'influence des vapeurs carbonées émises par les graisses des robinets (*Drude's Annalen;* 1901).

(²) *Journal de Physique*, 3ᵉ série, t. IX, p. 188; 1900.

A mesure que le rapport $\frac{2d}{\lambda}$ augmente, l'importance de la diffusion mécanique et de l'absorption qui en résulte croît aussi ; l'absorption proprement dite, qui dépend de la résonance des particules pour les vibrations lumineuses, peut compliquer le phénomène et rendre tel ou tel corps plus spécialement opaque ; mais un corps assez transparent sous l'état liquide ou solide doit le devenir bien moins quand il passe à l'état de vapeur $\left(\frac{2d}{\lambda}\right.$ devenant dix fois plus grand, par exemple$\left.\right)$, la masse traversée étant supposée la même ; par suite, on prévoit que la plupart des gaz diffuseront les rayons ultra-violets extrêmes et, pour une même masse traversée, d'autant plus énergiquement que la pression sera plus faible $\left(\text{c'est-à-dire } \frac{2d}{\lambda} \text{ plus grand}\right)$. Il en résulte que les rayons bleus et surtout les rayons ultra-violets doivent être diffusés par l'atmosphère ; la loi de la diffusion est telle que l'intensité de la lumière diffusée est en raison inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde, tant que $\frac{2d}{\lambda}$ est suffisamment petit vis-à-vis de l'unité, loi déjà donnée par Lord Rayleigh ; puis $d$ augmentant ou $\lambda$ diminuant suffisamment, l'intensité de la diffusion croît de plus en plus vite que ne l'indiquerait la loi précédente et arrive à son maximum, la longueur d'onde $\lambda$ étant supposée fixe, quand la valeur de $2d$ devient comparable à $\lambda$. Cela permet de comprendre l'origine du bleu du ciel [1], de prévoir que l'ultra-violet atmosphérique et, d'une manière générale, les parties les plus réfrangibles du bleu atmosphérique proviennent surtout des masses d'air raréfiées de l'atmosphère supérieure ou sont arrêtées par ces couches ; cela explique l'absorption rapidement croissante quand $\lambda$ diminue. La limite $0^{\mu}.1$ des longueurs

(1) Cette explication du bleu du ciel est conforme à une ancienne hypothèse de Brewster.

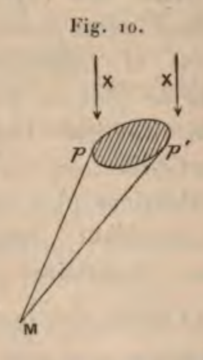
d'onde de l'ultra-violet connu correspond à peu près à $\frac{2d}{\lambda}$ égal à $\frac{1}{10}$ pour les gaz à la pression atmosphérique normale; on approche donc de l'absorption maximum et du cas où, l'influence de l'absorption élective due à la résonance étant laissée de côté, l'indice de réfraction doit commencer à diminuer en même temps que la longueur d'onde, contrairement à la loi de la dispersion normale. Si l'on imagine que l'on monte encore de quelques octaves dans l'ultra-violet, on arrive à des rayons traversant les prismes en ligne droite sans se réfracter. On achève de rendre compte des faits relatifs aux rayons X en supposant que, pour des vibrations encore plus rapides, les particules matérielles absorbent et réfléchissent des quantités d'énergie rayonnante de plus en plus faibles à mesure que la période des vibrations incidentes continue à diminuer. Si, en particulier, on considère les rayons X comme formés de vibrations plus ou moins rapidement amorties [1], se succédant irrégulièrement, telles que des vibrations pendulaires amorties du type $Ke^{-\alpha t} \sin 2\pi \frac{t}{\theta}$, il est évident que la *résonance* des particules sera moins énergique que pour des vibrations pendulaires non amorties du type $K \sin 2\pi \frac{t}{\theta}$; de même, pour mettre en branle une cloche, il convient de la soumettre à des impulsions périodiques et non à une succession irrégulière d'impulsions. L'intensité de l'absorption doit alors diminuer après avoir passé par un *maximum* qui n'est

[1] On peut faire rentrer les vibrations pendulaires amorties dans le cas des vibrations pendulaires simples. Une vibration pendulaire amortie du type $v = Ke^{-\alpha t} \sin 2\pi \frac{t}{\theta}$ peut être décomposée d'après l'intégrale de Fourier en un spectre continu formé de vibrations pendulaires simples dont les périodes sont d'autant plus inférieures à $\theta$ que le coefficient $\alpha$ d'amortissement est plus faible (*cf.* en particulier à ce sujet : C.-H. Wind, *Wied. Annalen der Physik*, t. LXVIII, p. 884; 1899). Mais il faut se souvenir que, en dehors de la durée de la vibration $v$, les vibrations pendulaires simples n'ont pas d'existence physique indépendante; elles se détruisent alors mutuellement.

peut-être pas bien éloigné de l'absorption complète par $\frac{1}{10}$ de millimètre d'air présentée par les rayons lumineux de longueur d'onde $0^{\mu},1$. Les rayons ultra-violets de Lenard seraient, par rapport à ce maximum, du côté des grandes longueurs d'onde. Les rayons de Röntgen seraient du côté opposé et d'autant plus rapprochés des rayons de Schumann qu'ils sont plus absorbables.

D'après cela, on pourrait, en assimilant les rayons secondaires à des rayons de Röntgen particulièrement absorbables, les placer entre les rayons de Röntgen générateurs et les rayons de Schumann; la transformation des

Fig. 10.




rayons de Röntgen présenterait une certaine analogie avec la *photoluminescence,* et satisferait à la *loi de Stokes,* d'après laquelle la fluorescence et la phosphorescence transforment les radiations surtout en radiations de plus grandes longueurs d'onde. Cette conséquence serait d'accord avec l'hypothèse des vibrations amorties. Soit, en effet, une suite quelconque d'ébranlements amortis formant un faisceau de rayons X. Nous pouvons supposer qu'une particule matérielle $pp'$ (*fig.* 10) diffracte en un point quelconque M les rayons X qu'elle reçoit comme un obstacle matériel diffracterait des rayons sonores formés d'une suite quelconque d'ébranlements aériens amortis. Or si l'ébranlement qui a suivi le chemin $p$M est éteint en M par suite de son amortissement, le point M reçoit encore pendant

un certain temps l'ébranlement diffracté suivant le chemin plus long $p'$M. L'ébranlement diffracté en M dure ainsi plus longtemps que l'ébranlement incident; il est moins amorti après diffraction qu'avant diffraction et, par suite, plus absorbable et plus diffusable (¹).

Les mouvements pendulaires dans lesquels on peut décomposer l'ébranlement incident sont d'autant plus diffractés que leurs périodes sont plus grandes; la diffraction par réflexion sur les particules agit dans le même sens, les vibrations les plus réfléchies étant justement les plus absorbables, d'après une loi générale de l'optique et de la mécanique des vibrations. La transformation des rayons de Röntgen en rayons secondaires et tertiaires serait ainsi susceptible de fournir toute une série de radiations de plus en plus absorbables par l'air, qui relieraient les rayons de Röntgen aux rayons ultra-violets.

5. *Analogie des rayons secondaires avec les rayons cathodiques. Électrisation négative des rayons secondaires des métaux lourds.* — D'un autre côté, le faible pouvoir de pénétration des rayons secondaires des métaux lourds fait penser aux rayons cathodiques de Lenard, capables de parcourir seulement quelques centimètres à peine dans l'air atmosphérique qui les diffuse énergiquement. Cette analogie conduit à rechercher si les rayons secondaires, très absorbables par l'air, transportent avec eux des charges électriques négatives, puisque tel est le caractère fondamental des rayons cathodiques; la déviation des rayons par le champ magnétique (²) ou par le champ électrique sera une conséquence probable de leur électrisation. Il n'y a pas de contradiction entre cette hypothèse et celles qui viennent d'être développées, puisque le

(¹) J'ai déjà exposé cette explication cinématique de la transformation des rayons X dans l'*Éclairage électrique* du 26 mars 1898 et dans la *Revue générale des Sciences* d'avril 1878.

(²) Le professeur E. Dorn a annoncé que les rayons secondaires des métaux lourds sont déviés par le champ magnétique, et dans le même

faisceau émis spontanément par le *radium* de M. et de Mme Curie est un mélange de rayons électrisés négativement (¹) analogues aux rayons cathodiques, déviables par le champ magnétique et par le champ électrique, avec des rayons non déviables analogues aux rayons X qui sont, on le sait, sensiblement dépourvus de charges électriques (²).

M. P. Curie et moi avons pu reconnaître l'électrisation négative des rayons secondaires des métaux lourds (³). A la pression atmosphérique, les rayons X et les rayons secondaires communiquent à l'air une conductibilité telle que le métal rayonnant n'est plus isolé; il est alors impossible de recueillir l'électricité des rayons secondaires. Il fallait éviter en même temps que les rayons secondaires des métaux lourds, souvent très peu pénétrants, ne fussent absorbés au voisinage immédiat du métal qui les émet. Nous avons été ainsi amenés à placer les métaux dans l'air raréfié et à opérer à des pressions de plus en plus faibles, jusqu'au vide de Crookes ($0^{mm},001$ de mercure), afin de rendre à l'air ses propriétés isolantes, malgré l'action des rayons de Röntgen et des rayons secondaires qui le traversent. Nous avons réduit à $3^{mm}$ ou $4^{mm}$ seulement la couche d'air raréfié comprise entre le métal rayonnant et les parois métalliques voisines. Dans cette mince couche d'air très raréfié, la force électromotrice entre le métal rayonnant et les parois qui l'entourent produit seulement, sous l'influence des rayons,

---

sens que les rayons cathodiques (*Abhand. d. Naturf. Gesell. zu Halle*, Bd XXII, p. 40-42; 1900).

J'avais antérieurement émis l'opinion que *les rayons secondaires très absorbables des métaux lourds peuvent renfermer des rayons analogues à ceux de Lenard et déviables comme eux par l'aimant* [G. Sagnac, *Recherches sur les transformations des rayons de Röntgen*, Chap. I, 3e paragraphe : *Rayons secondaires, rayons X et rayons de Lenard* (*l'Éclairage électrique* du 12 mars 1898)].

(¹) P. Curie et Mme P. Curie, *Sur la charge électrique des rayons déviables du radium* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 647; 1900).

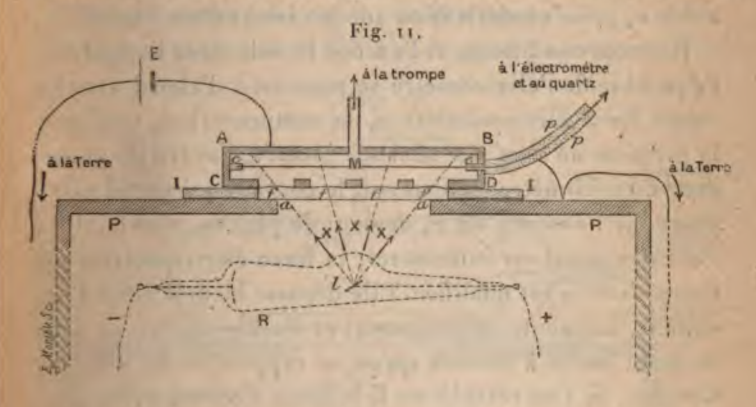
(²) *Voir* le premier Mémoire, numéro de mars de ce recueil, Chap. I, § 8.

(³) P. Curie et G. Sagnac, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1013; 1900.

un courant inférieur, par exemple, à $\frac{1}{100}$ du courant dû à l'électricité négative des rayons secondaires d'un métal tel que le platine, le plomb. Le dispositif est celui-ci :

Une feuille métallique mince M (*fig.* 11) reliée à un électromètre à quadrants et à un quartz piézo-électrique de M. P. Curie, est maintenue isolée au milieu et à $3^{mm}$ seulement des parois d'une boîte métallique plate ABCD, qu'on peut mettre en relation avec la terre. La face inférieure CD de cette boîte est formée, comme la face supérieure AB, d'une plaque épaisse d'un autre métal N, mais

Fig. 11.




percée de fenêtres *f* que recouvre une mince feuille du métal N. A $6^{cm}$ au-dessous de la face AB se trouve la lame focus *l*, source des rayons de Röntgen. Le système producteur de ces rayons (tube focus R, bobine Ruhmkorff et interrupteur électrolytique de Wehnelt) est enfermé dans une grande caisse de plomb épais dont la paroi PP est mise à la terre. Les rayons de Röntgen sortent de la caisse PP par une ouverture circulaire de $10^{cm}$ de diamètre recouverte seulement d'une mince feuille d'aluminium *aa*. On peut faire le vide de Crookes dans la boîte étanche ABCD, reliée à la trompe à mercure.

Quand on opère à la pression atmosphérique, la conductibilité de l'air sous l'influence des rayons est considé-

rable. Lorsque le métal M de la feuille intérieure est différent du métal N des fenêtres *f* et des faces internes de la boîte ABCD, le système (M | N) fonctionne comme une pile dont la force électromotrice fait dévier l'électromètre. On peut, par la méthode d'opposition du quartz piézo-électrique de M. J. Curie, mesurer le courant électrique nécessaire pour maintenir l'électromètre au potentiel zéro; ou bien on peut, sans agir sur le quartz, ramener l'électromètre à demeurer au zéro en intercalant en E, entre la boîte ABCD et la terre, une force électromotrice convenable $e_0$ prise en dérivation sur le circuit d'un daniell.

Dans ces conditions, si l'on fait le vide dans l'appareil, l'équilibre de l'électromètre se maintient d'abord avec la même force électromotrice $e_0$ de compensation, tant que la pression ne s'est pas abaissée jusqu'à l'ordre de grandeur du millimètre (seulement, le courant qui prend naissance en l'absence de $e_0$ devient de plus en plus faible). Pour des pressions inférieures, la force électromotrice de compensation est modifiée. Elle dépasse bientôt celle d'un daniell, augmente constamment et semble croître au delà de toute limite à mesure qu'on se rapproche du vide de Crookes. Si l'on rétablit en E la force électromotrice primitive $e_0$ qui compensait le phénomène à la pression atmosphérique, on peut, à l'aide du quartz, mesurer le courant nécessaire pour maintenir l'électromètre au zéro. Ce courant, qui apparaît aux pressions de l'ordre du millimètre, augmente d'abord légèrement avec la raréfaction de l'atmosphère, puis devient sensiblement constant pour le vide de Crookes.

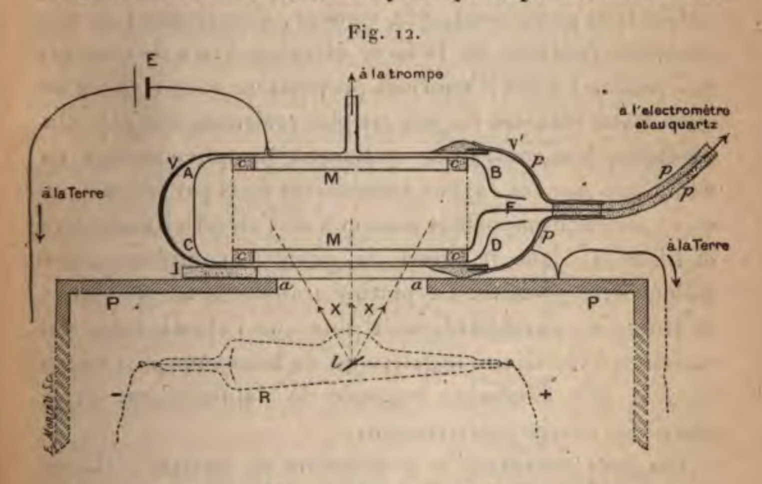
Si, par exemple, le métal intérieur M est du *platine*, et si le métal N des parois internes de la boîte ABCD est de l'*aluminium*, il faut maintenir l'aluminium à un potentiel négatif (inférieur en valeur absolue à 1 daniell) pour obtenir la compensation à la pression atmosphérique.

Dans le vide de Crookes, cette force électromotrice n'est

plus suffisante, et il faudrait porter l'aluminium à un potentiel négatif de valeur absolue égale à 30 volts environ si l'on voulait obtenir la compensation. Si l'on maintient la force électromotrice $e_0$ qui compensait le phénomène à la pression atmosphérique, on constate que, dans le vide de Crookes, sous l'action des rayons de Röntgen, le platine se charge positivement. Le courant de charge, mesuré à l'aide du quartz, est de l'ordre de grandeur de $10^{-10}$ ampère quand on utilise, à travers les fenêtres $f$ recouvertes d'aluminium mince, une surface d'environ $30^{cmq}$ placée à $6^{cm}$ de la source $l$ des rayons de Röntgen.

Ce courant est assez faible pour qu'on puisse dire : Tant

Fig. 12.




qu'on n'opère pas dans un gaz raréfié, les rayons secondaires provoquent la conductibilité des gaz en y libérant d'*égales* quantités d'électricité positive et négative. Mais dans un gaz raréfié l'on voit que l'influence des charges négatives des rayons secondaires apparaît; alors les rayons X déchargent les corps négatifs plus rapidement que les corps positifs, ou même ils augmentent la charge des corps positifs. Il est remarquable que cette dissymétrie de la décharge produite *dans le vide* par les rayons de Röntgen

qui frappent un métal lourd, est de même sens que la dissymétrie de la décharge des conducteurs frappés par les rayons ultra-violets de Hertz et de Hallwachs.

Des résultats peu différents sont obtenus à l'aide de la disposition représentée par la *fig.* 12 : la feuille métallique mince M est alors enroulée en cylindre, et la boîte plate est remplacée par un second cylindre métallique ABCD de même axe que MM. On introduit le système MMABCD dans le récipient V de verre relié à la trompe à mercure, puis on ferme le récipient V avec le couvercle de verre V′ mastiqué au golaz. Avec ce second dispositif, on évite les rentrées d'air plus facilement qu'avec le premier.

Ces faits pourraient, à la rigueur, s'expliquer par une variation continue de la force électromotrice de contact, qui croîtrait dans d'énormes proportions avec le degré de vide. Cette manière de voir est peu vraisemblable (¹). On explique, au contraire, nettement les phénomènes en admettant que les rayons secondaires émis par les métaux en expérience emportent avec eux de l'électricité négative et libèrent, dans le métal, la quantité complémentaire d'électricité positive. Le platine transformant les rayons de Röntgen considérablement plus que l'aluminium, son émission d'électricité négative est de beaucoup plus considérable que l'émission opposée de l'aluminium, et le platine se charge positivement.

On peut renverser le phénomène en mettant l'aluminium en M à l'intérieur et le platine mince ($\frac{1}{100}$ de millimètre) autour de M en ABCD*f* (*fig.* 11) ou ABCD

(¹) On a démontré que, si l'on fait le vide de Crookes dans un récipient renfermant un condensateur dont les armatures sont formées de deux métaux M et N, la force électromotrice du couple MN n'en est pas altérée; elle est même indépendante de la nature du gaz ambiant, raréfié ou non, tant que l'on ne chauffe pas les métaux M et N dans le vide de manière à en faire dégager les gaz inclus et à les remplacer par un autre gaz. (Bottomley, *B. A. Report*, 1885; Spiers, *Phil. Mag.*, t. XLIX, particulièrement p. 70, janvier 1900.)

(*fig.* 12). On constate alors que l'aluminium intérieur M, soumis à l'émission secondaire du platine, recueille de l'électricité négative.

Nous avons fait varier la nature des métaux et constaté en particulier que le plomb et le platine sont parmi les métaux qui émettent le plus de charges négatives sous l'action des rayons X. Viennent ensuite l'étain et le zinc. Quant à l'aluminium, des expériences faites avec une enceinte de Faraday tapissée extérieurement d'aluminium et recevant des rayons de Röntgen semblent montrer que les rayons secondaires assez pénétrants de ce corps sont, comme les rayons de Röntgen générateurs, dont ils diffèrent peu, sensiblement dépourvus de charge électrique.

L'intensité des charges électriques négatives des rayons secondaires du métal M, étudiées avec la disposition de la *fig.* 12, ne s'affaiblit pas considérablement lorsqu'on compare un appareil dont l'enveloppe de verre V est relativement mince ($\frac{1}{2}$ millimètre) à un autre où elle est plus épaisse (3$^{mm}$). Avec le dispositif de la *fig.* 11, les rayons X pénétrant dans la boîte ABCD par les fenêtres à travers une feuille d'aluminium d'épaisseur de $\frac{1}{10}$ de millimètre, l'interposition d'une glace de verre de 5$^{mm}$ sur le trajet des rayons de Röntgen affaiblit le phénomène, mais en le laissant comparable à ce qu'il était d'abord; l'interposition d'une lame d'aluminium d'un demi-millimètre sur le trajet des rayons de Röntgen réduit à peine (de moins de $\frac{1}{100}$) l'électrisation négative des rayons secondaires du platine. Les charges négatives des rayons secondaires proviennent donc surtout de l'action exercée sur le métal M par les rayons X les plus pénétrants du faisceau incident. Ce fait est analogue à celui qui a été signalé à propos de l'activité électrique des rayons secondaires (*voir* Chap. II, § 3 et 7 du Mémoire précédent, et ce Chapitre § 2 et 4), mais il est ici encore bien plus marqué.

Le rapprochement précédent est en accord avec celui

que l'on peut faire au sujet du pouvoir de pénétration des charges négatives lancées par le métal M. Quand, au lieu d'opérer dans le vide, nous avons opéré, M. P. Curie et moi, en plongeant le condensateur MN dans un diélectrique tel que la paraffine, l'ébonite, le phénomène de l'émission d'électricité négative de M en N disparaissait sensiblement. Dans le cas seulement où M et N n'étaient séparés que par une fraction de millimètre de paraffine, l'électromètre accusait encore une faible charge correspondant à des courants de l'ordre de $10^{-12}$ ampère; les variations de ces faibles courants avec la nature des métaux M et N s'accordaient à faire penser qu'ils étaient dus à l'émission par les métaux lourds de charges négatives rapidement absorbées par la paraffine au voisinage du métal.

Une expérience directe m'a d'ailleurs montré le faible pouvoir de transmission (¹) de l'émission électrique du plomb, par exemple : une moitié longitudinale du cylindre de plomb épais MM (*fig.* 12) est recouverte d'une feuille d'aluminium battu dont l'épaisseur calculée d'après la surface, le poids et la densité 2,7 est de 0,46 micron. Les rayons X frappant le côté nu du cylindre, j'observe, à la pression $0^{mm},001$ de mercure, un courant de l'ordre de $10^{-10}$ ampère dû au bombardement d'électricité négative issue du plomb nu MM; c'est-à-dire que le plomb MM se charge de la quantité complémentaire d'électricité positive et il faut, pour le maintenir au potentiel zéro pendant $32^s,2$, disposer sur le plateau du quartz piézo-électrique une masse de $500^{gr}$ en l'abandonnant progressivement à l'action de son poids. L'appareil VV', une fois retourné de 180 degrés autour de son axe, de manière que les rayons X frappent

(¹) La transmission étudiée ici peut avoir lieu en partie ou en totalité par diffusion postérieure; la même remarque s'applique d'ailleurs à la transmission de l'action électrique de décharge ou de l'action radiographique des rayons secondaires des métaux lourds telle qu'elle est étudiée Chap. II, § 5 et 6 du Mémoire précédent.

maintenant la face de plomb recouverte d'aluminium battu, l'émission d'électricité négative par le plomb à travers cette feuille d'aluminium correspond à un poids de $500^{gr}$ pour $53^s,5$ c'est-à-dire n'est plus que les $\frac{3}{5}$ de celle du plomb nu. Ce coefficient de transmission des charges électriques est assez peu différent de celui que présenteraient les rayons cathodiques extérieurs à un tube à vide dans les expériences de Lenard. Il est aussi comparable à celui de l'action électrique de décharge des rayons secondaires, déjà étudié (Chap. II, § 5 et 6 du Mémoire précédent) et à celui de l'action radiographique (*loc. cit.*).

Il importe de remarquer que les mesures des courants d'électricité négative issue des métaux lourds frappés par les rayons X ont, pour des conditions expérimentales données, un sens absolu; la quantité d'électricité transportée par les rayons secondaires est, dans un vide suffisamment poussé, indépendante de la distance parcourue par les rayons secondaires; nous avons vu, au contraire, que les intensités des actions électriques radiographiques ou radioscopiques des rayons secondaires, et aussi des rayons X, dépendent du mode d'utilisation des rayons et, en particulier, de l'épaisseur d'air du condensateur électrique et de la couche photographique ou luminescente qui les reçoit (*voir* ce Chapitre, fin du § 4). Il ne paraît d'ailleurs y avoir aucun lien simple entre l'énergie des rayons secondaires telle qu'on pourrait la mesurer au moyen d'un bolomètre fondé sur l'échauffement d'un métal par ces rayons et la quantité d'électricité négative qu'ils transportent. L'ensemble des faits observés conduit à penser que l'*émission électrique secondaire* des métaux lourds possède des propriétés analogues à celles des rayons cathodiques et des rayons déviables du radium : les particules d'électricité négative des rayons sont capables de dissocier l'électricité neutre des particules des gaz en quantités d'électricités positive et négative considérablement supé-

rieures à la quantité d'électricité négative des rayons, tant du moins que le gaz étudié n'est pas trop raréfié. Il ne faut pas confondre la production de ces rayons cathodiques, qui, dans le vide et même en l'absence de tout champ électrique, émanent du métal M frappé par les rayons X, avec la production déjà signalée (§ 1 et 2) d'un flux d'électricité soit positive, soit négative, dans un gaz soumis au champ électrique.

Nous avons vu que l'action des rayons X et des rayons secondaires sur les gaz n'est pas essentiellement différente de l'action des rayons ultra-violets étudiés par Lenard. D'autre part, l'émission de rayons cathodiques par un métal lourd que frappent les rayons X n'est pas plus étrange que le phénomène analogue produit par les rayons ultra-violets : le professeur Righi ([1]) et, plus récemment, le professeur P. Lenard, les professeurs E. Meritt et O.-M Stewart ([2]) ont en effet trouvé qu'un métal frappé par le rayons ultra-violets émet un flux d'électricité négative même lorsque la surface métallique frappée par les rayon n'est pas électrisée. Cette émission a les caractères d rayons cathodiques particulièrement absorbables et l'étud n'a pu en être faite par le professeur Lenard que dans l vide de Crookes.

L'électrisation négative des rayons secondaires fourn donc une analogie nouvelle entre les rayons X et les rayon ultra-violets. Il devient alors de plus en plus probabl qu'il y a, dans les rayons secondaires, des rayons non élec-

---

([1]) A. Righi, *Atti d. R. Acc. d. Lincei*, p. 81; 1890.

([2]) P. Lenard, *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht* (*Drude's Annalen d. Physik*, t. II, p. 359-370; 1900). Cette émission d'électricité négative permet au professeur Lenard d'expliquer la déperdition d'électricité négative sous l'action des rayons ultra-violets.

Ernest Meritt and Oscar-M. Stewart, *The development of kathode rays by ultraviolet light* (*The physical Review*, octobre 1900, p. 230).

trisés de l'espèce même des rayons X incidents qui les produisent en se diffusant ou se transformant ([1]).

## CONCLUSIONS.

Le pouvoir de transformation d'un métal vis-à-vis des rayons X paraît distinguer ce métal d'un autre métal, sauf quand les poids atomiques sont assez voisins (Pb et Pt) ou que les métaux sont des éléments chimiques analogues (Fe et Ni). L'étude de l'action électrique d'un corps frappé par les rayons X permet d'y reconnaître la présence d'une petite quantité d'un élément très actif par rapport au corps dans lequel il est disséminé, par exemple le cuivre, le fer, dans l'aluminium.

L'émission secondaire intervient dans l'étude de la transparence des corps pour les rayons X : en général, la distance du récepteur électrique ou photographique à une lame donnée influe sur la transparence apparente de cette lame pour les rayons X; dans le cas de deux ou plusieurs lames superposées de matières différentes, l'ordre de superposition influe aussi. On élimine ces anomalies et l'on observe vraiment la transparence de la lame ou du système de lames en plaçant l'électroscope ou la plaque photographique assez loin des lames étudiées pour recevoir seulement les rayons X, qui les traversent en ligne droite, et pas sensiblement les rayons secondaires, qui émanent en tous sens de la face de sortie des rayons X. Cette influence des rayons secondaires est bien moins importante quand le récepteur est un écran luminescent.

---

([1]) Mes recherches me portent à penser qu'il existe de tels *rayons neutres* (non électrisés et non déviables). C'est aussi ce que le professeur Dorn indique dans la Note déjà citée (*Abhand. d. Naturf. Gesell. zu Halle*, t. XXII, p. 10-42; 1900). Il dit (p. 40) que les rayons secondaires de l'aluminium ne sont pas déviés par le champ magnétique, et (p. 41) que le plomb, le platine, l'étain, le cuivre émettent à la fois des rayons déviables et des rayons non déviables.

Les rayons secondaires rendent les gaz qu'ils traversent conducteurs de l'électricité à la manière des rayons X. Quand un conducteur est frappé par les rayons X, l'action des rayons secondaires sur le gaz adjacent au conducteur augmente la conductibilité produite dans ce gaz par les rayons X. Cet effet secondaire électrique suffit à interpréter les diverses particularités de l'influence propre au métal dans le phénomène. La réunion d'un certain nombre de circonstances permet de comprendre comment l'action propre du métal a pu paraître localisée à la surface du métal, aux divers physiciens qui l'ont étudiée sans apercevoir l'influence des rayons émis par le métal. La grande importance de l'action propre d'un métal lourd dans le phénomène de la décharge s'explique par la grande activité des rayons secondaires du métal, qui sont bien plus absorbables par l'air que les rayons X incidents et à égalité d'énergie, y développent une conductibilité considérablement plus grande. L'action photographique des rayons secondaires présente d'assez grandes analogies avec l'action électrique des mêmes rayons; elle favorise aussi beaucoup l'action des rayons secondaires les moins pénétrants. Cette particularité est bien moins marquée pour l'action de luminescence. Tout indique que, si l'on mesurait bolométriquement l'énergie des rayons secondaires, comme MM. Dorn, Schoeps, E. Rutherford et R.-K. Mc.-Klung ont mesuré celle des rayons X, elle serait considérablement plus faible que celle des rayons X générateurs et passerait inaperçue quand les rayons secondaires seraient mélangés avec les rayons X qui les excitent. En particulier, il faut se souvenir que la transformation des rayons X en augmente l'activité au point de permettre de déceler la présence de rayons X très pénétrants dont l'activité pourrait passer inaperçue.

Tandis que les rayons ultra-violets étudiés jusqu'en 1900 ne dissipent sensiblement l'électricité que lorsqu'ils frap-

pent un conducteur électrisé négativement et n'ont pas d'action sur les gaz, les rayons secondaires, comme les rayons X, ont une action directe sur les gaz. Quelques singularités de l'action des rayons X ou des rayons secondaires s'interprètent bien en faisant intervenir les vitesses et les forces vives que les charges électriques, libérées dans le gaz par les rayons, prennent sous l'influence du champ électrique; il peut se produire, dans certains cas, des phénomènes analogues aux phénomènes cathodiques, qu'ils permettent de généraliser beaucoup. L'opposition entre l'action des rayons X ou des rayons secondaires et celle des rayons ultra-violets dans les phénomènes de décharge n'est d'ailleurs qu'apparente : le professeur P. Lenard a, en effet, montré récemment que les rayons ultra-violets extrêmes, au-dessous de la longueur d'onde $0^{\mu},2$, absorbables par quelques centimètres ou quelques millimètres d'air, suivant leur longueur d'onde, rendent les gaz conducteurs de l'électricité à la manière des rayons X, et, dans certains cas, déchargent sensiblement avec la même vitesse les corps positifs ou négatifs.

L'ensemble des faits conduit à considérer les rayons secondaires issus de la transformation des rayons X comme des rayons X très peu pénétrants, peut-être intermédiaires entre les rayons X des tubes *mous* de Röntgen et les rayons ultra-violets extrêmes. Toutefois il est certain qu'une partie des rayons secondaires des métaux lourds échappe à cette dernière analogie; tandis, en effet, que ni les rayons ultra-violets, ni les rayons X ne sont électrisés, les rayons secondaires des métaux lourds renferment, dans leur partie la plus absorbable, un rayonnement d'électricité négative analogue aux rayons cathodiques et aux rayons déviables du radium, aussi peu pénétrant que les premiers et, pour cette raison, difficile à étudier ailleurs que dans le vide de Crookes; ces rayons secondaires électrisés correspondent, dans l'histoire

des rayons X, aux rayons cathodiques encore plus absorbables que la lumière ultra-violette excite en frappant les métaux, et que le professeur P. Lenard a récemment étudiés dans le vide de Crookes; l'existence des rayons secondaires électrisés fournit ainsi une nouvelle analogie entre les rayons X et les rayons ultra-violets.

En résumé, la perfection de la propagation rectiligne des rayons X sans diffraction, ni réfraction sensibles, le caractère surtout atomique de l'absorption qu'ils éprouvent et de l'émission secondaire en tous sens qu'ils provoquent en rencontrant la matière, sont les traits essentiels de leur optique. L'ensemble des faits est particulièrement favorable à l'hypothèse d'après laquelle les rayons X seraient formés d'ébranlements ultra-rapides de l'éther et seraient peut-être des rayons ultra-ultraviolets. Quel que soit d'ailleurs l'avenir réservé à cette hypothèse, le fait que divers éléments chimiques transforment les rayons X en une série de rayons secondaires, très différents des rayons générateurs par leur pouvoir de pénétration beaucoup plus faible et par leur électrisation négative, fournit la plus caractéristique des relations entre les rayons X et la matière. L'étude des rayons secondaires dérivés des rayons X permet ainsi de préciser la nature des rayons X.

---

## SUR LA THÉORIE DES DÉFORMATIONS PERMANENTES DE COULOMB. SON APPLICATION A LA TRACTION, LA TORSION ET LE PASSAGE A LA FILIÈRE;

Par M. H. BOUASSE,
Professeur de Physique à l'Université de Toulouse.

---

1. La théorie des déformations permanentes la plus [en] honneur aujourd'hui est celle de Coulomb, sur laque[lle] Duguet, en 1885, eut le mérite d'appeler l'attention. E[lle]

se propose, non pas d'expliquer complètement les phénomènes, mais seulement de les relier par des règles qui demanderaient elles-mêmes une explication mécanique : elle achemine vers une théorie plus profonde.

Dans l'Ouvrage de Duguet (*Limite d'élasticité et résistance à la rupture*, 1885; Berger-Levrault), elle reste à peu près dans l'état où Coulomb l'avait laissée. Si l'opinion de Duguet est considérable, quand il parle des phénomènes au milieu desquels il a vécu, le désir d'achever quelques problèmes et de donner des formules lui fait oublier souvent ce que l'expérience lui a appris, et maintenir des énoncés contradictoires avec les faits mêmes qu'il observe.

Les successeurs et commentateurs de Duguet n'ont pas amélioré la théorie de Coulomb. Nous devons à M. Mesnager de la reconnaissance pour avoir nettement exposé, dans ses Rapports présentés tant au Congrès de Physique qu'au Congrès des Méthodes d'essais pour 1900, l'état dans lequel l'ont amenée les ingénieurs, d'hypothèse en hypothèse, d'approximation en approximation. Actuellement elle joint au grave défaut d'un vague et d'une imprécision dont on se fait difficilement une idée, le défaut plus grave d'être contraire aux phénomènes les plus certains.

C'est d'abord ce que je prouverai dans ce Travail. De plus, j'espère que cette discussion montrera combien de questions difficiles soulève une théorie claire en apparence. L'effort des plus habiles mathématiciens ne sera pas superflu pour en extraire quelque chose de précis, même en se limitant aux déformations les moins complexes de la traction et de la torsion (séparées ou simultanées) du cylindre, et à la machine-outil la plus simple, la filière. C'est donc aussi aux mathématiciens que je m'adresse ; c'est pour eux que je résumerai ce qu'on peut appeler l'*état physique* de la question. A en croire l'un des plus illustres d'entre eux, c'est un service à leur rendre que

de leur proposer de tels problèmes, de tous points dignes de leur attention.

## Rappel des propositions fondamentales.

2. Considérons le milieu séparé en deux parties 1 et 2 par une surface quelconque décomposée en éléments d'aire $dS$. Supprimons la partie 2 : on peut maintenir la partie 1 dans son état primitif, en appliquant à tous les éléments d'aire $dS$ des forces dirigées d'un manière convenable et dont la grandeur est proportionnelle à $dS$.

La force qui s'exerce sur un élément de direction quelconque, au point considéré, est connue, si l'on se donne les forces qui agissent sur trois plans rectangulaires passant en ce point.

De plus, les 9 composantes de ces forces parallèlement aux axes de coordonnées ne sont pas arbitraires. Elles se réduisent à 6 que nous désignerons par les symboles $N_1$, $N_2$, $N_3$, $T_1$, $T_2$, $T_3$. La composante $N_1$ s'exerce normalement au plan des $yz$; la composante $T_1$ normalement à l'axe des $x$; elle est parallèle à l'axe des $y$ dans le plan $xy$, parallèle à l'axe des $z$ dans le plan $xz$.

Enfin, soient X, Y, Z les composantes de la force qui s'exerce sur un plan dont la normale fait avec les axes des angles dont les cosinus sont $m$, $n$, $p$, on a

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} X &= mN_1 + nT_3 + pT_2 \\ Y &= mT_3 + nN_2 + pT_1 \\ Z &= mT_2 + nT_1 + pN_3. \end{aligned}\right.$$

*Détermination des plans principaux.* — Écrivons que la force est normale au plan sur lequel elle s'exerce : il faut résoudre le système

$$\left\{\begin{aligned} &m(N_1 - A) + nT_3 + pT_2 = 0, \\ &mT_3 + n(N_2 - A) + pT_1 = 0, \\ &mT_2 + nT_1 + p(N_3 - A) = 0. \end{aligned}\right.$$

Cela revient à résoudre l'équation du troisième degré

$$A^3 - A^2 \Sigma N_1 + A(\Sigma N_1 N_2 - \Sigma T_1^2) \\ - (N_1 N_2 N_3 + 2 T_1 T_2 T_3 - \Sigma N_1 T_1^2) = 0,$$

à substituer chaque racine dans le système précédent. On tire trois systèmes de valeurs $m$, $n$, $p$ qui correspondent à trois directions rectangulaires. Soient A, B, C les forces normales aux éléments ainsi déterminés qu'on appelle *plans principaux;* prenons-les comme axes de coordonnées, le système (1) devient

$$(1)' \qquad X = mA, \qquad Y = nB, \qquad Z = pC.$$

*Expression de la force normale* N *et tangentielle* T *pour un élément quelconque.* — On a évidemment

$$(2) \qquad N = mX + nY + pZ = m^2 A + n^2 B + p^2 C.$$

La force T est donnée par la condition

$$N^2 + T^2 = X^2 + Y^2 + Z^2.$$

D'où

$$(3) \quad T^2 = m^2 n^2 (A - B)^2 + n^2 p^2 (B - C)^2 + p^2 m^2 (C - A)^2.$$

3. *Hypothèse de Coulomb* (*Savants étrangers*, 1773). — Soient N et T la composante normale et la composante tangentielle qui s'exercent sur un élément de direction quelconque en un point d'un corps solide. Voici d'après Coulomb les conditions nécessaires (*mais non nécessairement suffisantes*) pour qu'une déformation permanente puisse se produire :

L'élément de surface résiste à une traction limite $N_l$, fonction de la composante tangentielle T et de divers paramètres (température, ...) : il n'y a danger de séparation normale entre les portions 1 et 2 du milieu, de part et d'autre de l'élément, que si $N = N_l$.

L'élément de surface résiste à une force tangentielle limite $T_l$ qui est fonction de la composante normale N;

$T_l$ croît quand N croît, si N est une pression ; décroît quand N croît, si N est une traction, suivant des lois à déterminer; elle est fonction de divers paramètres. Quand T atteint la limite $T_l$ qui correspond aux conditions de l'expérience, un glissement *peut* se faire entre les portions 1 et 2 du milieu de part et d'autre de l'élément.

Les règles de Coulomb indiquent, non pas que la cession normale (écartement) ou le glissement tangentiel *doivent* se faire, mais seulement que rien n'empêche qu'ils se fassent, à condition qu'il ne naisse pas d'empêchements du fait de cette cession ou de ce glissement même.

Il est impossible de supposer $N > N_l$, $T > T_l$.

L'hypothèse de Coulomb est donc très simple et très nette ; mais, énoncée correctement, elle ne donne que des conditions nécessaires et non des conditions suffisantes ; elle ne résout donc que très incomplètement le problème posé.

Dans le Mémoire de Coulomb cette distinction n'est pas faite ; elle n'est faite non plus par aucun de ceux, Duguet compris, qui se sont occupés de la question, et c'est une des graves critiques à leur adresser.

Coulomb applique sa théorie à la résistance à l'écrasement des piliers de maçonnerie. Le pilier est un parallélépipède droit, posé sur un plan horizontal et qui supporte une charge produisant par unité de surface une pression A. Prenons la verticale comme axe des $x$, on a

$$B = C = 0.$$

Soit un plan dont la normale fait avec la verticale un angle $\alpha$,

$$m = \cos\alpha.$$

D'où

$$N = A\cos^2\alpha, \qquad T = A\cos\alpha\sin\alpha,$$

d'après (2) et (3).

Coulomb admet que la composante tangentielle limite $T_l$

se compose de deux parties; la première constante F, l'autre qu'il assimile à un frottement entre solides et considère comme proportionnelle à la composante normale : d'où les conditions

$$T_l = F + fN, \qquad T < T_l, \qquad T - fN < F.$$

Posons $f = \operatorname{tang}\varphi$, la deuxième équation devient

$$A(\cos\alpha \sin\alpha - \operatorname{tang}\varphi \cos^2\alpha) < F.$$

Le premier membre est maximum pour

$$\alpha = 45^\circ + \frac{\varphi}{2}.$$

C'est donc toujours pour les plans dont la normale est inclinée de $45^\circ + \frac{\varphi}{2}$ sur la verticale que $T - fN$ a sa valeur maxima. Si A croît, c'est donc pour ces plans que la condition $T - fN < F$ cessera d'abord d'être réalisée. Dans le cas particulier qu'il traite Coulomb pose $f = \frac{3}{4}$, $\varphi = 37^\circ$ environ.

La normale aux plans qui les premiers doivent glisser quand A croît, fait un angle de $63^\circ 30'$ avec la verticale. Cette valeur numérique de $f$ lui est fournie par l'hypothèse arbitraire que $f$ est égal au coefficient de frottement de deux morceaux de la même matière séparés l'un de l'autre.

Si $A_c$ est la compression limite, c'est-à-dire celle qui entraîne l'égalité

$$T - fN = F,$$

pour les plans dont nous venons de déterminer la direction, on trouve aisément

$$A_c = \frac{F\cos\varphi}{\sin^2\left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right)},$$

soit

$$A_c = 4F$$

dans le cas particulier choisi par Coulomb.

Coulomb ne traite pas de la même manière le cas de la traction. La rupture se fait, selon lui, dans la traction, parce qu'on atteint la traction limite $N_t$ et non plus parce qu'il y a glissement. Il va même plus loin et croit pouvoir poser $N_t = F$, d'où cette conclusion que « la force qu'il faudrait pour rompre une colonne de brique par une force pressante serait quadruple de celle qu'il faudrait pour rompre cette même colonne par une force de traction ».

Duguet repousse avec raison la part des hypothèses de Coulomb qui a trait à la traction limite. Que la déformation s'opère par compression ou par traction, le procédé en est toujours un glissement; en d'autres termes, la traction limite $N_t$ n'a pas à intervenir, parce que les conditions de glissement se produisent toujours avant que la traction normale limite soit atteinte.

Supposons donc que A soit une traction; l'équation de condition devient

$$A(\cos\alpha\sin\alpha + \operatorname{tang}\varphi\cos^2\alpha) < F.$$

Les normales aux plans où cette condition, pour des tractions croissantes, cesse le plus vite d'être satisfaite, font un angle de $\alpha = 45^\circ - \frac{\varphi}{2}$ avec la verticale. La traction limite $A_t$ qui entraîne l'égalité

$$T = F - fN \qquad \text{ou} \qquad T + fN = F$$

est donnée par l'équation

$$A_t = \frac{F\cos\varphi}{\sin^2\left(45^\circ + \frac{\varphi}{2}\right)}.$$

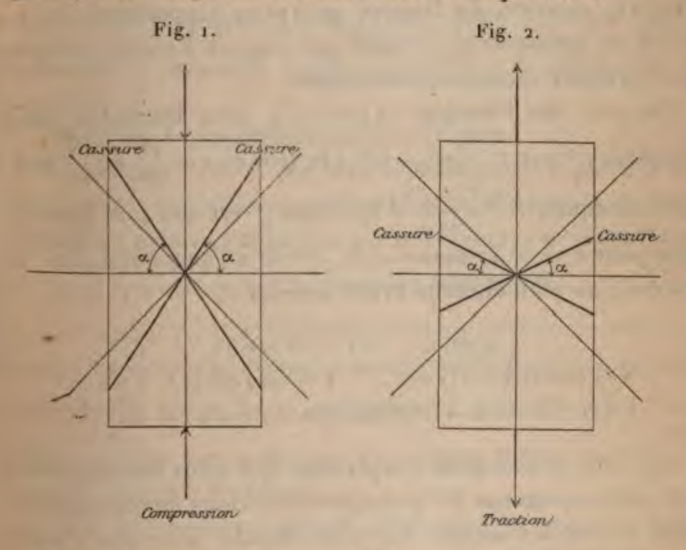
Enfin on a

$$\frac{A_c}{A_t} = \frac{\sin^2\left(45^\circ + \frac{\varphi}{2}\right)}{\sin^2\left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right)} = \frac{\operatorname{tang}\left(45^\circ + \frac{\varphi}{2}\right)}{\operatorname{tang}\left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right)}.$$

L'hypothèse de Coulomb, avec la simplification de Duguet, contient une large part d'arbitraire. Rien n'impose

que la variation de la force tangentielle limite s'exprime linéairement en fonction de la pression normale, ni surtout, comme Coulomb et Duguet l'admettent, que $f$ soit précisément le coefficient ordinaire de frottement ($f=0,75$ pour les briques; $f=0,1$ pour les métaux). En admettant que la forme linéaire soit valable, rien ne dit que les paramètres F et $f$ sont les mêmes quand N est une compression ou quand N est une traction. Mais ces détails n'ont pas grande importance dans l'état de la question.

Fig. 1. Fig. 2.




En définitive, d'après cette théorie, la rupture pour les métaux raides comme les fontes, certains laitons, etc., se produit suivant des cassures obliques composées de plans et d'éléments coniques également inclinés sur la direction de compression et de traction; l'angle de la normale à ces éléments avec la direction de la compression ou de la traction est $45°\pm\frac{\lambda\varphi}{2}$, $\varphi$ étant un paramètre qui caractérise la matière soumise à l'expérience.

Jusqu'ici tout le monde est d'accord : il est vrai que nous n'avons considéré que le cas particulièrement simple

de la traction et de la compression, et encore pour des métaux raides, c'est-à-dire ceux qui ne sont susceptibles, avant la rupture, que de déformations permanentes insignifiantes. Maintenant, c'est le chaos; nous devons prendre le contrepied de toutes les affirmations théoriques des ingénieurs, en nous appuyant tant sur leurs propres expériences que sur les nôtres.

4. *Surfaces sur lesquelles* $T \pm fN$ *est maximum en un point d'un solide hypothétique où* $f$ *est constant.* — Voici la solution de Duguet que nous rapportons, non qu'on en puisse faire l'usage que croyait l'auteur, mais pour préciser certaines discussions.

On part des formules (2) et (3), dans lesquelles on remplace $p^2$ par $1 - m^2 - n^2$. On trouve que $\frac{\partial T}{\partial n}$ et $\frac{\partial N}{\partial n}$ et, par conséquent, $\frac{\partial(T + fN)}{\partial n}$ (puisque $f$ est constant) sont nuls pour $n = 0$. Posons $n = 0$, et soit $\alpha$ l'angle que fait la normale au plan cherché avec l'axe des $x$,

$$m = \cos\alpha, \qquad \sqrt{1 - m^2} = \sin\alpha,$$
$$N = \cos^2\alpha(A - C) + C, \qquad T = \sin\alpha\cos\alpha(A - C),$$
$$T + fN = (A - C)(\sin\alpha\cos\alpha + f\cos^2\alpha) + fC.$$

Or, c'est précisément l'expression que nous connaissons déjà, à la constante $fC$ près; les conditions de maximum pour $\alpha$ sont les mêmes. Le plan cherché passe par l'axe des $y$ (force principale B) et sa trace dans le plan des $zx$ fait avec les axes des angles $45° \pm \frac{\varphi}{2}$; il ne reste plus qu'à déterminer le signe. Voici comment :

Si la composante normale n'intervenait pas, le plan cherché serait à 45° des axes; mais la composante normale intervient. Si A et C sont deux compressions, la trace du plan cherché dans le plan AC doit se rapprocher de $\frac{\varphi}{2}$ de la plus grande compression; si A et C sont deux tractions, la trace doit s'éloigner de $\frac{\varphi}{2}$ de la plus

grande traction. Si ce sont une compression et une traction, la trace se rapproche de la compression et s'éloigne de la traction. Ces règles sont évidentes d'après les *fig.* 1 et 2.

Ce que nous avons dit de l'axe des $y$ peut être répété des deux autres. Il y a donc généralement six éléments pour lesquels $T \pm fN$ est maximum. Ils passent deux par deux par les forces principales, admettent les plans principaux comme plans bissecteurs et font avec eux des angles toujours les mêmes, $45^\circ \pm \frac{\varphi}{2}$. On peut chercher pour laquelle de ces trois paires $T \pm fN$ a la plus grande valeur.

Voici les règles démontrées par Duguet :

1° Soient A, B, C les forces principales supposées en partie des tractions, en partie des compressions. Les plans cherchés passent par la plus petite des forces de même sens et sont inclinés de $45^\circ \pm \frac{\varphi}{2}$ sur les deux autres.

2° Soient A, B, C trois tractions ou trois compressions, les plans cherchés passent par la force moyenne et sont inclinés de $45^\circ \pm \frac{\varphi}{2}$ sur les autres. Ces deux règles n'en font qu'une. Les signes + et — sont choisis d'après les règles données plus haut.

Duguet considère comme cas particulier celui où l'une des forces principales est nulle; cette condition est toujours réalisée pour les points d'une surface libre; les forces principales non nulles sont alors situées dans le plan tangent à cette surface. Voici ce que deviennent les règles générales :

Les plans où $T \pm fN$ a le plus grand maximum devant passer par la force moyenne :

1° Si les forces principales sont une traction et une compression, ils passent par la normale à la surface;

2° Si les forces sont deux tractions ou deux compres-

sions, ils passent par la plus petite et sont donc inclinés sur la surface libre ;

3° Enfin, si une seule des forces principales n'est pas nulle, nous revenons au cas déjà traité de la compression ou de la traction simple.

5. *Déformations permanentes. Règles de Duguet.* — Si la manière dont la cassure se produit dans les métaux raides intéresse au plus haut point les ingénieurs, elle laisse les physiciens assez indifférents. Tout au contraire, le problème des déformations permanentes a pour eux une importance capitale. Voici quelle en serait la solution, d'après Duguet [1] :

Un élément plan, pris comme on voudra dans un solide qui a été antérieurement déformé d'une façon quelconque, est généralement sollicité par deux composantes T et N. Un glissement se produit le long de cet élément quand T est égal à une quantité qui a pour expression $F + fN$. Les paramètres F et $f$ ayant en chaque point des valeurs indépendantes de la direction de l'élément, pour savoir par quel élément le glissement s'effectue, il suffit de déterminer le plan pour lequel $T \pm fN$ est maximum, ce qui nous ramène à un problème déjà résolu.

Nous allons montrer que cet énoncé est contradictoire avec les faits que Duguet a lui-même observés. Discutons-en successivement les divers points.

6. *Un métal qui a éprouvé une déformation permanente est-il resté isotrope ?* — Tout le monde admet que la déformation permanente modifie l'état du métal ; dans la théorie de Coulomb, les paramètres F et $f$, ou à tout le moins l'un d'eux F, varient donc du fait de la déformation permanente.

Rappelons une distinction élémentaire : il ne faut pas

---

[1] Cet énoncé me paraît résumer fidèlement le Chapitre III de l'Ouvrage de Duguet cité plus haut.

confondre l'isotropie et l'hétérogénéité. Tordons un fil; les cylindres coaxiaux qui composent le fil sont inégalement déformés et d'autant plus qu'ils sont plus superficiels. Sans aucun doute, la matière est hétérogène et possède sous ce rapport l'axe du cylindre tordu comme axe de symétrie. La question toute différente que nous discutons ici est de savoir si, dans chacun des cylindres élémentaires, la matière reste isotrope. Duguet conclut implicitement par l'affirmative. Car, chercher simplement le maximum de $T \pm f N$, en posant $f$ constant, c'est aussi poser F constant et indépendant de la direction; c'est donc considérer la matière comme isotrope au point de vue de la cohésion.

Si Duguet ne tire pas explicitement la conclusion, ses commentateurs n'ont pas hésité à le faire. Je lis dans le Rapport de M. Mesnager au Congrès des Méthodes d'essais pour 1900, page 6 : « *Accroissement égal de résistance en tous sens.* Il paraît résulter d'expériences faites par les officiers de l'artillerie de marine au laboratoire du boulevard Morland que, lorsqu'un métal homogène, par suite d'actions mécaniques quelconques, a acquis une nouvelle limite d'élasticité, quelle que soit la direction dans laquelle on prélève un échantillon dans ce métal, la limite élastique à la traction ou à la compression sera la même au même point. Le métal écroui serait donc vraisemblablement isotrope.

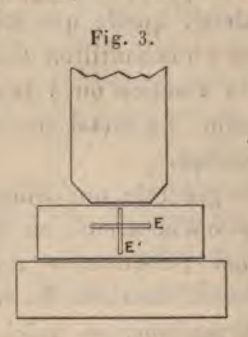
» D'une manière générale, une déformation permanente augmentant la limite d'élasticité, on pourrait donc dire : *Toute déformation permanente augmente la limite d'élasticité également dans tous les sens.* »

Devant ces affirmations, en voici d'autres qu'il me semble difficile de tenir comme non avenues, dans une question où évidemment toutes les probabilités sont *a priori* pour que le métal déformé n'importe comment ne reste pas isotrope. Il s'agit de savoir quels sont les effets

du forgeage (Duguet, *loc. cit.*, p. 264) : « [Quand on soumet] un lopin de fer ou d'acier à un forgeage des plus énergiques, [on fabrique] une éprouvette... qui manifeste... aux essais de traction et de flexion des propriétés remarquables de résistance. [On démontre ainsi] que toute barre destinée à supporter des efforts de traction longitudinale ou de flexion transversale est d'autant plus résistante qu'elle a été plus forgée. Mais une pièce de forge n'est pas nécessairement destinée à cet emploi ; les canons, par exemple, sont appelés à supporter des pressions intérieures qui développent dans leur paroi des forces élastiques toutes différentes des tensions et compressions longitudinales qui accompagnent les essais directs de traction et de flexion.

» Pour rechercher les propriétés générales des pièces de forge... il faut opérer sur un lingot assez gros pour qu'on puisse extraire de la pièce finie de forge des éprouvettes dans diverses directions et particulièrement dans le sens de l'épaisseur. Alors on verra, si le forgeage a été suffisamment énergique, la qualité, c'est-à-dire la limite d'élasticité, la résistance, les déformations, les cassures,

Fig. 3.




varier beaucoup avec l'orientation ; on pourra s'assurer qu'au point de vue des essais de traction transversale, on n'obtient pas de bons résultats en forgeant outre mesure.

» Tandis que les cassures des éprouvettes en long [E, *fig.* 3] sont très régulières et quasi géométriques,

celles des éprouvettes en travers [E′] ont des formes mal définies... présentent des défauts. Souvent ce sont des lignes ternes, transversales, toutes parallèles, qui donnent à la cassure l'aspect de bois pourri rompu dans le sens de ses fibres [c'est-à-dire avec des plans de cassure parallèles aux fibres]. A la forge on appelle cela le *nerf en travers.* »

Duguet continue l'analyse des phénomènes en étudiant le forgeage des canons. On sait qu'on martèle de gros lingots pour les amener à la forme des cylindres dans lesquels est forée l'âme. Duguet montre que les pailles sont sensiblement parallèles à l'axe de la pièce, c'est-à-dire à la direction de l'étirage par le marteau (p. 267). Il insiste (p. 264) sur les dangers du contre-forgeage, c'est-à-dire des pressions longitudinales exercées sur une pièce forgée ayant subi des pressions transversales.

Pas un de ces faits n'est conciliable avec l'idée qu'une déformation permanente laisse le métal isotrope. Assurément il s'agit ici de déformations énormes; aussi la structure est-elle devenue à ce point anisotrope que les ingénieurs la considèrent comme fibreuse.

On peut vouloir établir le maintien de l'isotropie sur un argument d'une nature toute différente. Étirons un cylindre d'une matière déformable; le commandant Hartmann a démontré que l'on voit apparaître sur la surface polie avec soin deux systèmes de traces qui font des angles égaux avec les génératrices du cylindre. Si ces traces apparaissent dès le début de la déformation, subsistent jusqu'à la rupture en faisant avec les génératrices des angles constants, il semble que nous devions conclure le maintien de l'isotropie.

Ces traces étant celles des plans, déterminés par la théorie de Coulomb, où $T \pm fN$ atteint d'abord sa valeur limite, si les angles $\alpha = 45^\circ \pm \frac{\varphi}{2}$ sont indépendants de la grandeur de la déformation permanente, c'est que

$f = \text{tang}\,\varphi$ est lui-même indépendant de cette déformation.

De plus, le calcul reposant sur l'hypothèse qu'on doit simplement chercher les plans où $T \pm fN$ est maximum, implique que F, quelle que soit sa valeur, ait la même à chaque instant pour toutes les directions. Sinon les plans où le glissement aurait lieu seraient donnés par le maximum, non pas de $T \pm fN$, mais de $T \pm fN - F$, où F serait une fonction de la direction de la normale. Pour chaque valeur de la déformation, les traces changeraient d'azimut ; elles seraient bientôt indistinctes pour les métaux admettant un très grand allongement accompagné d'écrouissage.

Je cite maintenant une page du Mémoire du commandant Hartmann (*Revue d'Artillerie*, t. XLV, p. 106) :

« Nous avons cherché à déterminer les éléments qui peuvent modifier la valeur de l'inclinaison des déformations sur la direction de l'effort et celle de l'intervalle qui les sépare les unes des autres. L'inclinaison des lignes sur l'axe nous a paru dépendre du degré d'écrouissage des métaux. L'angle des deux systèmes de lignes avec l'axe de l'éprouvette serait ainsi une caractéristique de l'état physique du corps. L'état physique du corps influe également sur la netteté des lignes de déformation, ainsi que sur l'intervalle qui les sépare les unes des autres. Les réseaux sont d'autant plus serrés et les lignes qui les forment d'autant plus fines que le métal considéré a une limite élastique plus élevée. Par exemple, l'acier trempé donne naissance à des spectres très déliés et peu visibles, tandis qu'avec le même acier recuit, on obtient des zones de déformation plus larges et plus espacées. Il est à noter que des aciers contenant une forte teneur de nickel (25 pour 100) ne fournissent que des réseaux extrêmement peu accusés. En même temps ils supportent sans striction un allongement considérable, 50 pour 100. Ce qu'il y a de

remarquable, c'est que, même avec un métal mou comme du plomb, les réseaux, tout en formant des quadrillages assez confus, sont encore perceptibles. »

Tous ces faits contredisent encore l'hypothèse du maintien de l'isotropie. Le plomb, qui ne *s'écrouit* pas, donne des réseaux encore visibles; les aciers au nickel, qui s'écrouissent en s'allongeant beaucoup, n'en donnent pas. Quant à la constante de l'angle $\alpha$, loin d'être affirmée, elle est catégoriquement démentie.

L'hypothèse du maintien de l'isotropie conduit à des conséquences qu'il est curieux de voir développées dans le Mémoire de Coulomb sur la Torsion (1784, § XXX) : « .... d'où il paraîtrait qu'on est en droit de conclure que par la seule torsion on peut donner à un fil recuit toute l'élasticité dont il est susceptible et que l'écrouissement (par traction) ne peut rien y ajouter; en sorte que réciproquement, si en passant à la filière ou par un autre moyen quelconque, on avait pu donner à notre fil de laiton un écrouissement tel que sa réaction d'élasticité eût été de 520°, qui me paraît être celle de nos deux fils au moment de la rupture, pour lors la réaction élastique eût été portée à son maximum par cette première opération.... ». Malheureusement, en passant le fil à la filière et l'allongeant par ce procédé de plusieurs fois sa longueur sans le recuire, on rend bien sa courbe de traction rectiligne jusqu'à la rupture, mais on ne donne pas à sa courbe de torsion la forme théorique qu'elle aurait, si l'écrouissage était limite pour la torsion (*loc. cit.*, Chap. IV, p. 10). En d'autres termes, avoir atteint la limite pour un des écrouissages ne prouve pas qu'on l'ait atteinte pour l'autre.

Assurément quand le fil s'écrouit pour la traction, il s'écrouit aussi pour la torsion. Mais il est impossible de conclure de ce fait qu'un glissement le long d'un plan, qui modifie certainement les propriétés de cohésion parallèle-

ment à ce plan, les modifie *également* pour tous les plans qui passent par ce point. La matière ne reste pas isotrope.

Enfin la même question se présente sous une quatrième forme. Ce ne sont pas seulement les propriétés de cohésion que modifient les déformations permanentes ; ce sont aussi les propriétés purement élastiques. Si le corps est isotrope, les déformations sont reliées aux forces par six équations de la forme

$$N_1 = \lambda\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) + 2\mu\,\frac{\partial u}{\partial x},$$

$$T_1 = \mu\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right).$$

On appelle *nombre de Poisson* la quantité $\sigma$ définie par la relation

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)};$$

$\lambda$ et $\mu$ étant essentiellement positifs, $\sigma$ ne peut varier qu'entre 0 et 0,5. Or si, pour les métaux recuits, on trouve des nombres satisfaisant à cette condition, les nombres obtenus pour les fils fortement étirés peuvent être supérieurs à 0,5. La théorie de l'élasticité des corps isotropes n'est pas applicable. Si d'autre part le corps n'est plus isotrope au point de vue élastique, il y a bien des chances pour qu'il ne le soit plus au point de vue cohésion.

7. *L'écrouissage est-il fonction seulement de la grandeur géométrique du glissement, ou dépend-il aussi des forces qui produisent le glissement et généralement des conditions du glissement?* — Quelle que soit la solution que l'on ait donnée au problème du maintien de l'isotropie, il s'en pose immédiatement un second : L'écrouissage est-il fonction seulement de la grandeur géométrique du glissement, ou dépend-il aussi des forces qui produisent le glissement et plus généralement de toutes les conditions du glissement?

Dans leur désir de simplifier pour arriver à des formules applicables, les ingénieurs ont commencé par donner à cette question une réponse d'une fausseté évidente : « L'expérience montre (LE CHATELIER, *Rev. gén. des Sc.*, 1891; p. 510) que la valeur de l'écrouissage est déterminée par celle de la déformation permanente subie à partir de l'état initial d'écrouissage nul et semble indépendante des conditions dans lesquelles a été produite cette déformation (effort lent, rapide, ou choc), ainsi que des procédés employés pour la réaliser (traction, compression ou tréfilage). » L'expérience montre tout le contraire avec une grande netteté. J'ai prouvé (*loc. cit.*, Chap. III, *passim*, et particulièrement p. 355 et suiv., 375, 380) que des allongements de $n$ pour 100, avec ou sans filière, produisent des effets tout différents. Les courbes de traction, les courbes de torsion (*loc. cit.*, Chap. IV), les facilités de recuit ne sont absolument pas comparables. De plus j'ai fait voir que la vitesse intervient et que, par exemple, le principe de Tresca (Ch. III, p. 367) se vérifie plus ou moins bien suivant la manière dont on a atteint la première fois une charge donnée.

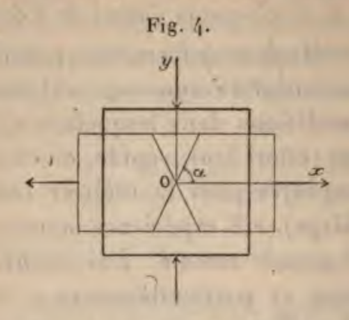
D'autres ingénieurs ont énoncé une proposition moins absolue, que je crois inexacte, mais dont l'inexactitude ne peut être démontrée aussi directement.

J'emprunte la citation suivante au Rapport de M. Mesnager, p. 20 : « Pourvu que les glissements intérieurs soient les mêmes, peu importe les forces extérieures qui les ont produits. Ainsi considérons un cube, dont deux faces (celles parallèles au plan de la figure) sont maintenues dans deux plans invariables ; qu'il soit déformé par une tension horizontale uniforme ou par une pression verticale, ou par les deux simultanément, les glissements étant les mêmes dans les mêmes directions faisant l'angle $\alpha$ avec l'horizontale, l'écrouissage sera le même. »

Prenons comme axe des $x$ l'horizontale, comme axe

des $y$ la verticale ; l'axe des $z$ est normal au plan du tableau. Les équations ordinaires de l'élasticité sont applicables jusqu'au moment où la déformation permanente commence ; elles nous permettent de calculer par quelle

Fig. 4.




pression ou traction il faut remplacer la condition que les faces parallèles au plan de la figure restent immobiles.

*Premier cas.* — Traction horizontale A, B = o ; on trouve que C est une traction normale au plan de la figure et l'on a

$$\frac{C}{A} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \qquad C < A.$$

*Second cas.* — Pression verticale B, A = o ; on trouve que C est une pression normale au plan de la figure et le rapport de C à B est le même que précédemment celui de C à A.

D'après les règles énoncées plus haut, les plans de glissement passent toujours par la direction de la force moyenne C ; ils sont normaux au plan de la figure et leurs traces font (*premier cas*) avec la direction $Ox$ de traction un angle $\alpha = 45^\circ + \frac{\varphi}{2}$, (*second cas*), avec la direction $Oy$ de compression un angle $45^\circ - \frac{\varphi}{2}$. Ces traces sont donc les mêmes.

Mais les glissements se produisent dans les deux cas sous l'influence de tensions différentes.

Il faut poser

*Premier cas*... $T + fN = F, \qquad A = 2F \operatorname{tang}\left(45^\circ - \frac{\varphi}{2}\right),$

*Second cas*.... $T - fN = F, \qquad B = 2F \operatorname{tang}\left(45^\circ + \frac{\varphi}{2}\right).$

Ainsi, que le glissement ait lieu sous l'influence d'une compression normale et d'une force tangentielle plus grande, ou sous l'influence d'une dilatation normale et d'une force tangentielle plus petite, M. Mesnager admet que l'effet reste le même. C'est au fond comme si l'on soutenait que, dans le frottement de deux corps l'un contre l'autre, le polissage est indépendant de la pression.

Mes expériences sur les modifications différentes produites par un allongement sans filière (et par suite sans compression superficielle), et par le même allongement avec filière (et, par suite, avec une intense compression superficielle), ne prouvent immédiatement rien, parce que, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, nous ne savons pas calculer la valeur numérique du glissement, ni dans un cas ni dans l'autre, ignorant les véritables trajectoires des éléments. Les effets sont toutefois trop différents pour sembler conciliables avec une hypothèse invraisemblable *a priori*.

Mais M. Mesnager tire de ses prémisses une conséquence qui est directement contraire à l'expérience : « En particulier (Rapport..., p. 22), il semble qu'on pourrait par extensions et compressions alternatives obtenir, sans changements notables de dimensions, un écrouissage aussi élevé qu'il est possible avant rupture. On éviterait ainsi la striction, car elle disparaîtrait à la compression aussitôt formée à l'extension. La section où elle se produit à la traction étant la section la plus faible, celle-ci augmenterait à la compression jusqu'à reprendre une résistance égale aux autres. »

Or j'ai montré pour la torsion (*loc. cit.*, Chap. V, p. 50

et suiv.) que les choses ne se passent pas comme le croit M. Mesnager; que par des torsions alternatives de faible amplitude, indéfiniment répétées, on n'arrive pas du tout au maximum d'écrouissage; qu'ainsi le couple sous lequel se produit le glissement intervient. Pour ce qui est de la traction, je renvoie à ce que Duguet (*loc. cit.*, p. 264) dit du contreforgeage.

J'ajoute qu'on n'éviterait pas la striction; l'endroit où elle s'est produite pendant la traction a une plus faible section, mais aussi une plus grande résistance spécifique, un plus fort écrouissage. Rien n'indique que la compression doive principalement porter en ces points. Je renvoie à ce que j'ai dit de la stabilité des courbes de traction (*loc. cit.*, Chap. III, p. 339) et à une Note de Tresca (*Comptes rendus*, 1884).

8. *Écrouissage en fonction des glissements.* — Admettons résolues, dans le sens qu'on voudra, les questions posées dans les § 6 et 7, reste encore à savoir comment les F et $f$ varient en fonction des glissements. Coulomb [*voir* notre Travail *Sur la torsion des fils fins* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, note du § XVII; 1897)] admet que leur variation actuelle est proportionnelle au glissement actuel et en raison inverse du glissement total antérieur; M. Brillouin propose une hypothèse voisine de la précédente. Nous avons développé des considérations analogues au sujet de la courbe de traction (*loc. cit.*, Chap. III, p. 345). Il est certain qu'en gros ces hypothèses sont conformes à l'expérience; en tous cas il serait faux de soutenir que l'écrouissage est proportionnel ou sensiblement proportionnel au glissement.

Les premières déformations à partir de l'état recuit ont une importance capitale; à mesure que les déformations croissent, la variation d'écrouissage diminue, pour devenir négligeable quand elles sont très grandes.

Contrairement à ce que plusieurs physiciens ont énoncé,

il en est de même pour toutes les propriétés (constantes élastiques, résistance, ...) qui varient avec les déformations.

Il est bien entendu que ces modifications sont irréversibles et qu'on ne connaît aujourd'hui que le recuit qui permette de revenir à l'état initial (*loc. cit.*, Chap. V, p. 52).

Ici encore, pour être conformes à l'expérience, les hypothèses devront être singulièrement complexes. Les constantes F et *f*, même pour un glissement de direction invariable, ne sont pas des fonctions de ce glissement exprimables *a priori* sous forme finie : l'hypothèse doit consister en une ou plusieurs équations différentielles, puisque toutes les conditions de l'expérience interviennent à chaque instant. En particulier, les limites qu'il est possible d'atteindre diffèrent certainement suivant la vitesse de déformation, la pression normale. Il sera prudent, pour un premier essai, de laisser de côté les phénomènes que nous avons désignés sous le nom de *réactivité* (*loc. cit.*, Chap. VI, § IV) et plus généralement les effets de la vitesse.

9. *Les glissements indiqués par la théorie de Coulomb-Duguet sont-ils géométriquement admissibles? Comment doit-on calculer leur valeur?* — Toutes les difficultés ne sont pas écartées, tant s'en faut. Le problème des trajectoires des particules, tel que Duguet le pose, reste indéterminé. Il est dit que les glissements se produisent en chaque point parallèlement à deux systèmes de surfaces; puisqu'en chaque point il ne saurait exister qu'un seul mouvement à la fois, comment choisir entre les deux mouvements possibles? Quelquefois même, comme dans la traction simple, l'indétermination est plus grande. On nous répondra que les déplacements se feront tantôt sur l'une, tantôt sur l'autre surface, et si nous répliquons par des raisons de symétrie, on nous montrera

des traces sur des éprouvettes déformées. Malgré les railleries de Duguet (*voir* la Préface de son Ouvrage) au sujet des raisons de symétrie, nous persistons à croire qu'on fait des théories pour des matières idéales et non pas pour tel ou tel échantillon; qu'on a le droit de se demander, en partant des phénomènes réels, ce qui se passerait dans un métal parfaitement homogène, et qu'on ne peut pas laisser dans l'indécision des questions aussi importantes. Dans l'état actuel de la théorie, il est impossible de calculer numériquement la valeur du glissement total pour un rendement d'un tant pour 100 donné dans la traction simple d'un cylindre.

Pour l'instant, demandons-nous, non pas même si les glissements indiqués par la théorie Coulomb-Duguet sont indéterminés, mais s'ils sont possibles, la règle étant prise à la lettre. Nous retombons sur l'éternelle question : la matière est-elle continue ou doit-on la considérer comme composée d'agrégats extrêmement éloignés les uns des autres? La théorie des *actions immédiates*, comme l'appelle Voigt dans son remarquable rapport : *Sur l'état de nos connaissances sur l'élasticité des cristaux* (*Congrès de Physique pour* 1900, t. I), qui suppose la matière continue, très commode pour l'exposé des phénomènes d'élasticité parfaite, conduit à des difficultés insurmontables dans le cas des déformations permanentes. Il est géométriquement impossible, d'une manière générale, que de petits solides glissent les uns sur les autres comme le veut la théorie de Coulomb, sans qu'il se produise entre eux des vides et par conséquent que la matière devienne discontinue, ce qui est contradictoire.

Prenons le cas le plus simple de la déformation d'un cylindre infiniment mince par traction. Les glissements peuvent théoriquement s'opérer d'après Duguet suivant toute surface faisant un angle constant avec les génératrices. Décomposons comme on voudra le cylindre en petits

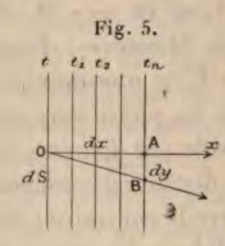
éléments prismatiques par ces surfaces choisies comme on voudra. Jusqu'à présent personne ne nous a dit comment on arriverait sans vide et *sans autres déformations que des glissements* à faire avec ces petits solides une surface cylindrique continue dont le rayon peut être au rayon du cylindre initial comme 100 et 118 (ce qui correspond à un allongement de 40 pour 100 facilement obtenu avec du cuivre). Se rabattre sur la petitesse des éléments en jeu serait illusoire. Si petit que soit un élément, il est fini; car c'est un élément matériel et non un élément idéal; il a une courbure et nous ne savons pas comment changera sa courbure. Gardons-nous de confondre l'infiniment petit du physicien, qui est fini, et l'infiniment petit du mathématicien, qui n'existe qu'à l'état variable.

Si donc la théorie de Coulomb était nécessairement liée à cette hypothèse de la continuité de la matière et au procédé d'exposition qui en dérive, je ne sais comment on sortirait de ces difficultés. Heureusement il n'en est pas ainsi. On peut admettre l'hypothèse d'agrégats distincts qui ne soient pas au contact et qui pourtant frottent les uns sur les autres. C'est ce que M. Brillouin a prouvé dans un remarquable Mémoire (*Annales de Physique*, 7e série, t. XVI) : « C'est une opinion extrêmement répandue, dit-il, parmi les physiciens, que le frottement des solides est inexplicable par l'action des forces centrales, fonctions de la seule distance des molécules deux à deux. Je me propose de montrer le contraire : dans le glissement relatif de deux corps solides polis, une partie du travail moteur se convertit en force vive de mouvements moléculaires, imperceptibles comme mouvements, perceptibles seulement comme chaleur. » Il démontre très simplement « qu'un système mécanique isolé, soumis à des déformations lentes et que l'on peut croire réversibles tant que dure la stabilité des états d'équilibre dont la succession constitue le cycle, devient le siège de phénomènes irréversibles dès que le cycle

comprend des états instables ». Il appuie ensuite sur ce principe l'explication du frottement des solides. On conçoit immédiatement qu'une pareille théorie peut, grâce à une généralisation convenable, expliquer des frottements variables avec la direction, avec les frottements antérieurs, expliquer même la production d'une anisotropie. Les impossibilités géométriques disparaissent, puisque les agrégats, quels qu'ils soient, sont à des distances considérables relativement à leurs dimensions. Le problème des trajectoires des molécules reste entier, mais on ne peut plus désespérer de le résoudre si l'on trouve des conditions à satisfaire un énoncé précis : c'est maintenant cet énoncé que nous allons chercher.

10. *Plans parallèlement auxquels se font les glissements.* — La règle admise par Duguet est inexacte, en ce qu'elle traite comme libres les éléments du corps sans tenir compte des liaisons qui existent entre eux et en font un tout solide. De quelque manière que nous considérions ces éléments, il est incontestable que les déplacements se font de sorte qu'à une déformation donnée corresponde

Fig. 5.

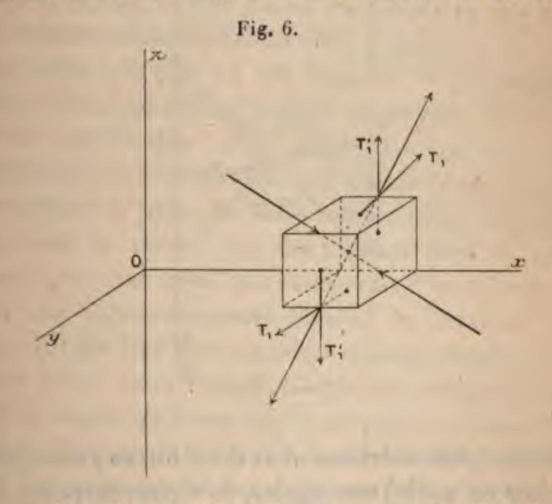



un travail total minimum des forces intérieures élastiques et de l'ensemble des forces de frottements. L'incertitude commence quand on veut préciser la valeur du travail des frottements pour chaque trajectoire possible des éléments. En particulier, dans l'hypothèse de Coulomb, on considère une série de tranches $t$, $t_1$, $t_2$, ..., $t_n$ (*fig.* 5) qui glissent les unes parallèlement aux autres ; si $t_n$ se déplace

de $\overline{AB} = dy$ et se trouve à une distance $dx$ de $t$, le travail qui résulte de ce déplacement est $T_t\,dv\frac{dy}{dx}$, $dv$ étant l'élément de volume considéré. De plus, on pose $T_t = F \pm fN$, où $N$ est la pression ou tension normale dirigée suivant $Ox$, $F$ et $f$ deux constantes qui dépendent du point considéré de l'orientation de $Ox$, et de toutes les déformations antérieures. Voilà tout ce qu'apprend l'hypothèse de Coulomb généralisée, et c'est peu.

Négligeons maintenant toutes les liaisons, considérons l'élément comme libre. Pour qu'il y ait déformation permanente, il faut que les forces extérieures puissent produire le travail correspondant à ces frottements, c'est-à-dire créent dans un certain plan une tension $T = T_t$. Le pro-

Fig. 6.



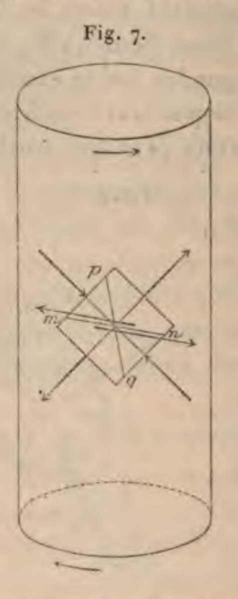

blème revient donc à déterminer pour quels plans la condition $T = F \pm fN$ ou $T \mp fN = F$ sera d'abord réalisée; d'où la solution de Duguet.

Rétablissons au contraire les liaisons; tenons compte des travaux des déformations élastiques qui seront nécessairement produites par les déformations permanentes; nous arriverons à des résultats tout différents.

Pour préciser, bornons-nous au cas de la torsion d'un cylindre soit creux (tube infiniment mince), soit plein (*fig.* 6 et 7).

Prenons l'axe des $z$ pour axe du cylindre, et considérons un point de l'axe des $x$. Le méridien passant en ce point est le plan $zx$; la section droite, le plan $xy$. On a $T_1 = \mu\beta x$, $T_2 = T_3 = 0$; $\beta$ est l'angle de torsion par unité de longueur. Les forces $T_1$ s'exercent dans le plan tangent à la surface (*fig.* 7) sur les éléments de la section droite

Fig. 7.




et dans le plan méridien. Les deux forces principales (la troisième est nulle) sont égales, de signe contraire, dans le plan tangent et inclinées à 45° sur les axes : la *fig.* 7 donne leur direction; (la deuxième *fig.* 8 de l'Ouvrage de Duguet est inexacte). Le maximum de $T + fN$ correspond aux plans normaux à la surface et inclinés de $\frac{\varphi}{2}$ sur la verticale et l'horizontale.

Duguet conclut que la cassure (*loc. cit.*, p. 26) et la

déformation permanente (Chap. III) se font *à peu près* suivant un élément de la section droite et plus précisément suivant le plan *mn*.

La conclusion est arbitraire : les plans *mn* et *pq* sont dans les mêmes conditions sous le rapport du maximum de $T + fN$; la cassure et la déformation devraient se produire aussi bien suivant l'un que suivant l'autre. Mais la conclusion est aussi géométriquement et mécaniquement inacceptable. L'ensemble des plans *mn* forme un système d'hélices ascendantes et l'on ne voit pas comment des déplacements toujours dans le même sens sont compatibles avec le maintien d'un cylindre de longueur invariable. On prétendra que la matière descend le long de l'autre système d'hélices, ce qui donne en définitive des mouvements circulatoires fermés en chaque point.

Une telle solution est inacceptable si la matière est continue : des parallélogrammes ne peuvent tourner sans qu'il en résulte des vides. Admettons ces mouvements tourbillonnaires avec une matière discontinue, et considérons d'abord la paroi du tube comme infiniment mince. Comparons le travail des frottements dans ce système d'hypothèses avec celui qui résulterait d'un glissement se produisant *rigoureusement* suivant les sections droites et pouvant dès lors être considéré comme unique. Dans ce dernier cas le travail des frottements se calcule aisément. Soit C le couple qu'il faut appliquer pour produire le mouvement : son travail $C\beta$ est égal au travail des frottements : admettons une matière isotrope; on trouve en définitive $C = 2\pi x^2\, dx.F$, puisque $N = 0$ pour la section droite. S'il se produit au contraire des mouvements tourbillonnaires, la valeur du frottement par unité de surface est $T_t = F - fN$; elle est donc un peu plus petite que dans le cas précédent; mais le déplacement, qui n'avait lieu que suivant les deux faces d'un parallélogramme, a maintenant lieu suivant les quatre; C augmente nécessairement.

Dans le cas du cylindre plein, l'impossibilité des mouvements tourbillonnaires est manifeste, parce que leur naissance entraînerait immédiatement des valeurs non nulles pour $T_2$ et $T_3$. Quand le cylindre infiniment mince extérieur arrive à sa limite de déformation purement élastique, le cylindre sur lequel il s'appuie n'y est pas encore parvenu. Tout essai de mouvement tourbillonnaire trouve, par-dessous, une résistance d'autant plus grande que les points diamétralement opposés tendent simultanément à tourner en sens contraire.

Heureusement Duguet, excellent dans la pratique, se réfute lui-même. Voici ce qu'on trouve p. 143 de son premier Ouvrage (*Limite d'élasticité*, Gauthier-Villars, 1882) : « 47. *Résultats des expériences de torsion*.... Toute droite perpendiculaire à l'axe reste droite et normale à l'axe pendant la torsion. Pour le prouver par l'expérience, nous avons tordu des éprouvettes cylindriques, en fer, en cuivre ou en acier doux, dans lesquelles de petits trous avaient été percés perpendiculairement à l'axe; ces trous étaient traversés par des aiguilles qui sont restées parfaitement droites, quelque grande que fût la torsion. » Nous avons repris ces expériences de plusieurs manières (*loc. cit.*, première partie, p. G. 4) et nous avons contrôlé l'exactitude de ces résultats. « Il résulte de là que les sections droites restent planes et normales à l'axe et que la torsion ne produit sur les *corps de révolution* qu'une simple rotation des sections droites autour de l'axe de symétrie. » Il s'agit, dans les expériences de Duguet comme dans les nôtres, de torsions permanentes considérables. Or, si toute droite perpendiculaire à l'axe reste droite et normale à l'axe pendant la torsion, les glissements ne se font pas suivant des plans *mn* inclinés sur les sections droites. Car les différents cylindres coaxiaux qui forment le cylindre plein arrivent successivement à leur limite d'élasticité parfaite et de tels glissements entraîneraient une torsion de la droite.

Duguet dit, il est vrai, dans son second Ouvrage, que la cassure se fait seulement *à peu près* suivant les sections droites. Mais à supposer rigoureuses des expériences de rupture qui sont par nature peu précises, il paraît difficile d'admettre que les cassures et les déformations soient régies *exactement* par les mêmes lois, puisque, dire qu'il y a rupture, c'est dire que les déformations permanentes sont devenues impossibles. Assurément les phénomènes de rupture donnent de précieuses indications. Il faut d'autant moins exagérer leur valeur que strictement la théorie de Coulomb supprime jusqu'à la possibilité d'une rupture et exige un écoulement indéfini. Il est étrange que, pour fonder une théorie des déformations permanentes, les ingénieurs mettent toujours en avant des phénomènes limites, au lieu d'étudier, comme nous l'avons fait dans nos Mémoires, les lois expérimentales des déformations permanentes elles-mêmes.

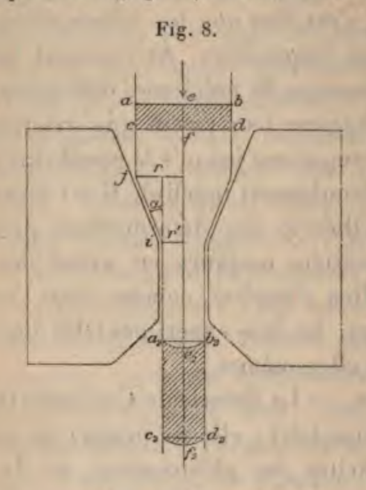
*Conclusion.* — La théorie de Coulomb-Duguet est dans un état rudimentaire; elle ne permet de calculer aucune des particularités des phénomènes, ni de faire aucune comparaison précise avec l'expérience. Telle que l'admettent les ingénieurs, elle contredit les faits les mieux observés et les principes de la Mécanique.

Je ne propose certes pas de revenir aux théories de Lamé-Clapeyron ou de Saint-Venant (*voir* la critique que j'en fais, *loc. cit.*, 1^re^ Partie, p. G.13); mais je souhaite que quelque mathématicien s'attache aux cas simples de la traction et de la torsion (*isolées et simultanées*) et à la filière, et essaie de résoudre ces questions *en s'appuyant sur les hypothèses de Coulomb complétées par des hypothèses assez générales pour ne pas être,* a priori, *contraires aux faits.* L'étude de la filière est indispensable, parce que les propriétés différentes que prend un fil allongé, avec ou sans filière, sont des tests excellents des hypothèses. Je vais résumer ce que l'expérience m'a appris sur la forme et le fonctionnement de cette machine.

## Appendice sur la filière.

1. *Forme des trous de la filière.* — Assimilons le trou de la filière à un cône circulaire raccordé brusquement à un cylindre (*fig.* 8). Pour déterminer l'angle

Fig. 8.



moyen du cône, on étire un bout de fil jusqu'à la moitié, on le retire en arrière; on a ainsi une empreinte qu'on porte sous un microscope. L'oculaire est armé d'un micromètre formé de 100 traits parallèles et porte un cercle divisé qui permet de mesurer sa rotation. On amène un des traits du micromètre parallèlement à une génératrice de contour apparent, puis un autre parallèlement à l'autre génératrice : on a ainsi l'angle cherché. Grâce aux nombreux traits parallèles du micromètre, le parallélisme avec la génératrice est facilement obtenu. L'angle trouvé varie suivant l'usage et la matière de la filière.

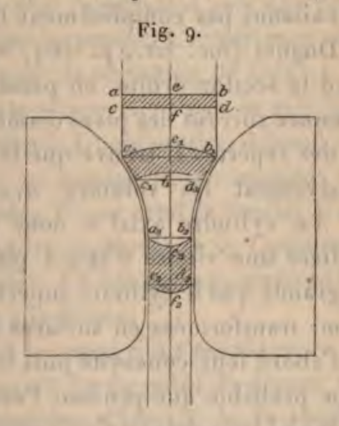
Les filières en acier servent principalement à étirer le fil de fer; leur forme est presque rigoureusement conforme au schéma. L'angle $2\alpha$ varie notablement avec les fabricants, mais pour chaque fabricant reste le même pour une

série de trous voisins d'un diamètre donné. Pour des fils de $0^{mm},4$ à $1^{mm}$, il varie suivant les filières de 6° à 8°.

Pour une passe normale (allongement voisin de 25 pour 100) le fil est en prise sur une longueur à peu près égale au diamètre (longueur $ij$).

Les filières en saphir ou en rubis sont destinées aux métaux mous, cuivre, argent, platine, or. L'angle $2\alpha$ est voisin de 12°. Pour une passe normale (25 pour 100) le

Fig. 9.



fil est en prise sur une longueur inférieure à un demi-diamètre. Le profil utile de ces filières (*fig.* 9) s'éloigne notablement de la forme schématique.

Dans le passage à la filière, la densité ne varie pas. C'est là un argument puissant en faveur de l'hypothèse fondamentale des glissements de Coulomb.

2. *Déformations dans le passage.* — L'existence des deux espèces de fils à la Wollaston (*loc. cit.*, Chap. III, p. 371) prouve que l'action de la filière se produit uniformément dans toute la section droite.

Soient $r$, $r'$, 1, $l$, $p$, $p'$ les rayons, les longueurs et les poids par mètre avant et après le passage; la densité ne changeant pas, on a

$$r^2 = r'^2 l, \qquad \frac{r}{r'} = \sqrt{l} = \sqrt{\frac{p}{p'}}, \qquad p = p'l.$$

siblement égale à $1,2.\nu$ : cette valeur, au moins dans les dernières expériences, est supérieure aux vitesses industrielles pour le diamètre et l'allongement considérés.

L'influence du lubréfiant varie suivant la forme de la filière : elle augmente quand l'angle $\alpha$ diminue, c'est-à-dire quand pour un même allongement la partie en prise est plus grande.

Elle est, d'ailleurs, beaucoup plus petite qu'on n'aurait pu le supposer.

*Exemples.* — Fil pesant 1802 avant, 1435 après. Allongement, 25,5 pour 100. Filière de saphir, $2\alpha = 10^\circ$. Pétrole, $P = 2940$; huile d'olive, 3010; huile minérale légère de machine à coudre, 3040; eau, 3070; térébenthine, 3130.

Fil pesant 2598. Allongement 18,8 pour 100. Filière en acier, $2\alpha = 5^\circ$.

Huile d'olive, 4150: huile minérale légère, 4300; térébenthine, 4450.

4. *Formule représentant le travail d'étirage.* — Nous avons cherché une formule qui donne en gros les résultats de l'expérience sans avoir aucune prétention théorique. Partant de cette idée que, si l'on prend des fils de diamètres différents, dans le même état et, si on les fait passer dans des filières semblables, ayant pour rapport de similitude le rapport des diamètres, le travail de la déformation proprement dite (sans considérer celui que nécessitent les flottements contre la filière et la suppression des irrégularités du fil) est proportionnel à la section, on trouve

$$P\,l = r^2 f\left(\frac{r'}{r}\right).$$

Rien n'indique, *a priori*, la forme de la fonction. L'expérience montre qu'il est légitime de poser, comme première approximation,

$$P = \frac{A\,r}{l}(r - r') = \frac{B\,p}{l}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{l}}\right) = B\,p'\left(1 - \frac{1}{\sqrt{l}}\right).$$

Il faut joindre à cet effort un effort que l'expérience montre presque indépendant du serrage et qui tient aux causes susdites : il joue un rôle important si la passe est lâche, négligeable si elle est très serrée. La constante A de la formule dépend évidemment de l'état dans lequel on prend le fil. Il ne s'agit, encore une fois, que de résumer en gros les phénomènes.

La condition de similitude des filières est satisfaite si elles ont la forme schématique avec le même angle $\alpha$.

5. *Travail d'étirage d'un fil donné en une passe jusqu'à un diamètre donné.* — La formule est

$$P = Bp\frac{1}{l}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{l}}\right),$$

où $p$ est une constante.

Voici l'allure de la fonction, en posant $Bp = 1$ :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $l$... | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 |
| P... | 0 | 427 | 725 | 946 | 1107 | 1227 |
| ΔP. | 427 | 298 | 221 | 161 | 120 | |

L'allure du phénomène expérimental est la même, mais *l'effort* P *augmente moins vite quand $l$ croît que ne l'indique la formule*. C'est pourquoi il faut ajouter un travail presque indépendant de la passe et dont l'influence devient négligeable pour les fortes passes ([1]).

*Exemples.* — $p$ en milligrammes, P en grammes;

---

([1]) J'ai dit (*loc. cit.*, Chap. III, p. 377) que, « autant qu'il est possible de le conclure d'expériences nécessairement peu précises, la courbe effort allongement produit par la passe, à partir de bouts de fils identiques, est une droite qui ne passe pas par l'origine » (*fig.* 19, p. 373). Il est évident que ce n'est là qu'une façon de parler, puisque la courbe doit passer nécessairement par l'origine : je ne déterminais qu'un fragment de la courbe et j'énonçais ce fait, vérifié par les expériences actuelles plus étendues et plus précises, qu'il n'existe pas de proportionnalité entre l'effort et l'allongement.

passes assez serrées :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $p = 1804$ | filière en saphir. | $B = 20,5$ | Les fils sont, au début, inégalement recuits, d'où les valeurs différentes de B. |
| 2598 | id. | 16,3 | |
| 6220 | filière en acier. | 23,2 | |

Il est impossible d'espérer une grande concordance; il faudrait être sûr de la forme des trous.

La formule permet de calculer dans quelle progression on peut faire varier les rayons d'un trou à l'autre. La résistance du fil étiré est $B'r'^2$, $B'$ croissant à mesure que le fil est plus raide. La décroissance maxima du rayon est donnée par la condition

$$A\frac{r}{l}(r-r') = B'r'^2 = B'\frac{r^2}{l}, \qquad r - r' = \frac{B'r}{A};$$

$r - r'$ doit diminuer un peu moins vite que $r$.

6. *Calcul de la valeur approchée de la pression normale moyenne exercée sur le fil par la filière.* — Évaluons cette pression normale moyenne N pour une filière schématique et, par conséquent, pour une filière d'acier qui s'en rapproche beaucoup. Soit S la surface conique sur laquelle le fil est en prise et $s$ la section du fil étiré. La traction P est équilibrée par des forces qui ne peuvent provenir que de l'action de la filière sur le fil et ont pour résultantes : d'abord la projection $NS\sin\alpha$ des pressions normales parallèlement à l'axe du trou, ensuite la projection sur le même axe des forces tangentielles exercées entre la filière et le fil, $TS\cos\alpha$. Si $f$ est le coefficient de frottement, on a

$$T = fN;$$

d'où la condition

$$P = NS(\sin\alpha + f\cos\alpha) = NS\sin\alpha(1 + f\cot\alpha).$$

D'ailleurs

$$S\sin\alpha = \pi(r^2 - r'^2) = \pi r^2\left(1 - \frac{1}{l}\right),$$

$$P = N\pi r^2\left(1 - \frac{1}{l}\right)(1 + f\cot\alpha).$$

Nous voulons obtenir une valeur de N par défaut, puisqu'il s'agit de nous rendre compte de l'influence possible de cette pression : nous prendrons donc pour $f$ une valeur notable. Pour des surfaces parfaitement graissées, $f < 0,1$; soit $f = 0,1$.

*Exemples.* — Filière en saphir : $\alpha = 6^\circ$; $p = 1804$; densité admise $= 8,92$; $\pi r^2 = 0^{mmq},2022$;

| | | |
|---|---|---|
| $l = 1,085$ | $P = 1420$ | $N = 853^{atm}$ |
| $1,251$ | $3110$ | $730$ |
| $1,365$ | $3687$ | $649$ |

Filière en acier : $\alpha = 3^\circ$; $p = 2598$; $\pi r^2 = 0^{mmq},291$.

| | | |
|---|---|---|
| $l = 1,188$ | $P = 4150$ | $N = 451^{atm}$ |
| $1,502$ | $5760$ | $296^{atm}$ |

Ces nombres sont probablement fort au-dessous de la réalité parce que la pression N n'est pas constante. Ils donnent un ordre de grandeur. Il faut remarquer aussi que les tractions évaluées en atmosphères donnent des nombres du même ordre.

7. *Problème de la filière.* — Le problème à résoudre est double. Il s'agirait d'abord de savoir, un peu avant que la déformation se produise, l'élasticité devant, par conséquent, être considérée comme parfaite, quelle est la distribution des pressions. C'est une application probablement très difficile de la théorie ordinaire de l'élasticité. On ne connaît quantitativement des forces appliquées à la surface que leur résultante parallèlement à l'axe du trou. On sait de plus que les forces latérales sont, par raison de symétrie, dans les plans méridiens; que les forces élastiques sont identiquement nulles au-dessus de la partie en prise, et identiques à celles qui existent dans un cylindre uniformément tendu sans filière, dès qu'on est parvenu dans la partie cylindrique de la filière.

Enfin, par raison de symétrie en chaque point du fil à

l'intérieur de la partie en prise, les plans principaux comprennent certainement le plan méridien ; des deux autres, l'un est probablement partout à peu près normal à l'axe de la filière, l'autre à peu près parallèle.

La force principale normale au plan méridien est une pression ; de même, la force principale située dans le plan méridien est à peu près normale à l'axe. Quant à l'autre, Duguet pense qu'elle peut être en quelques points une pression ; toujours est-il que les tractions prédominent.

Le second problème consisterait à indiquer, pendant la déformation, les trajectoires des particules et à calculer une valeur numérique des glissements. Il est plus que probable qu'on ne peut pas distinguer les deux problèmes et que le premier ne perd son indétermination que grâce à la solution du second. Autant dire que nos connaissances théoriques actuelles sur les phénomènes dont la filière est le siège sont nulles.

8. *Comparaison des travaux d'étirage avec et sans filière.* — Pour déterminer le travail d'étirage sans filière, on trace la courbe de traction à charge variant linéairement en fonction du temps (*loc. cit.*, Chap. III, p. 332), d'où l'on déduit facilement le travail.

*Exemple.* — Fil pesant 1802, cuivre recuit : la charge croît de $1^{kg}$ en cinq minutes.

| Allongements pour 100. | Travail total. | Allongements pour 100. | Travail total. |
|---|---|---|---|
| | kgm | | kgm |
| 1 | 0,0166 | 14 | 0,4559 |
| 2 | 0,0373 | 16 | 0,5444 |
| 3 | 0,0612 | 18 | 0,6360 |
| 4 | 0,0879 | 20 | 0,7298 |
| 6 | 0,1483 | 22 | 0,8257 |
| 8 | 0,2166 | 24 | 0,9231 |
| 10 | 0,2908 | 26 | 1,0220 |
| 12 | 0,3711 | | |

Le travail est calculé pour $1^m$ de fil initial.

Voici, comme comparaison, les travaux d'étirage à la filière en une passe, pour $1^m$ du même fil initial :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Allongements.... | 8,5 | 25,1 | 36,5 |
| Travail.......... | 1,541 | 3,891 | 5,033 |

Ainsi le travail d'étirage sans filière est beaucoup plus petit ; si l'on représente en abscisses les allongements et en ordonnées les travaux, les deux courbes ne tournent pas leur concavité du même côté. Même en ne tenant compte que du travail proprement dit de déformation dans le passage à la filière, ce dernier serait encore notablement plus grand. La différence doit tenir à la pression latérale.

9. *Fil étiré de 1 à $l$ sans filière, puis passé dans un trou invariable d'une filière qui l'allonge de $l$ à $l'$.* — Appliquons la formule au cas suivant : fil étiré de 1 à $l$, *recuit*, puis passé dans un trou invariable d'une filière qui l'allonge de $l$ à $l'$. Le fil est donc supposé au début de matière invariable et de diamètre variable ; on le ramène à la filière à un diamètre invariable.

Soit $p_1$ le poids du mètre initial ; soient $p$ et $p'$ les poids du mètre après les allongements ; on a $p_1 = pl = p'l'$. D'après la formule donnée précédemment, le travail d'étirage à la filière est

$$P = Bp'\left(1-\sqrt{\frac{p'}{p}}\right) = Bp'\left(1-\sqrt{\frac{l}{l'}}\right).$$

Pour étudier la marche de cette fonction, prenons par exemple $l' = 1,5$ et posons $Bp' = 1$.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l$....... | 1,0 | | 1,1 | | 1,2 | | 1,3 | | 1,4 | | 1,5 |
| P...... | 184 | | 144 | | 105 | | 69 | | 34 | | 0 |
| ΔP..... | | 40 | | 39 | | 36 | | 35 | | 34 | |

P varie à peu près linéairement en fonction de $l$.

Le problème indiqué au début de ce paragraphe est un peu différent, puisque le fil, après avoir été étiré de 1 à $l$

sans filière, n'est pas recuit. Aussi le résultat expérimental diffère-t-il du résultat donné par la formule, mais dans un sens qu'on pouvait prévoir. En portant les allongements $l$ en abscisses et les efforts en ordonnées, on trouve une courbe qui tourne sa concavité générale vers l'origine, qui est rectiligne sur une grande partie de sa longueur et s'infléchit brusquement vers $P = 0$ au voisinage de $l = l$. Cette brusque inflexion provient de ce qu'il faut ajouter à P un terme à peu près constant et indépendant du serrage, terme dont l'effet s'exagère pour $l$ voisin de $l'$. De plus, le fil étant de moins en moins raide avant l'étirage à mesure que $l$ décroît, la courbe doit s'arrondir vers le bas pour $l$ petit.

Par ce procédé d'un double étirage avec et sans filière, nous pouvons réaliser, en partant d'un fil invariable, un fil de diamètre invariable et dont la nature varie d'une manière continue. Si $l'$ est grand, les courbes de tractions sont, pour tous ces fils, rectilignes jusqu'à la rupture. Mais les courbes de torsion, les propriétés de recuit, les effets de réactivité sont une fonction continue de $l$, c'est-à-dire de l'étirage sans filière. Je crois qu'il y aurait dans cette série une pierre de touche précieuse pour la théorie, puisqu'on superpose systématiquement les effets d'un allongement avec et sans filière. Remarquons en passant de quelle expression vague se servent les physiciens trop nombreux qui font soi-disant des expériences sur du fil écroui. Partant d'un fil invariable, on peut obtenir à froid toute une série de fils différents d'un diamètre invariable.

10. *Étirage d'un fil donné jusqu'à un diamètre donné en une ou n passes.* — Soient $p$, $p'$, $p''$, $p'''$ les poids d'un mètre de fil initial ou après son passage dans les trous 1, 2, 3 de la filière. L'expérience montrant que le poids est sensiblement le même, que l'on passe d'emblée dans le trou $n$, ou que l'on y passe après un nombre quelconque de passes $i, j, k, \ldots$, le poids $p^n$ caractérise le trou $n$.

Appelons $\mathfrak{T}_n$ le travail nécessaire pour étirer $1^m$ de fil initial (soit $p$ grammes) en une passe dans le trou $n$; $\mathfrak{T}_{mn}$, le travail nécessaire pour étirer $1^m$ de fil initial dans le trou $n$ après qu'il a passé dans le trou $m$. Appliquant la formule, ce qui est naturellement fort arbitraire, on trouve aisément

$$(\mathfrak{T}_1+\mathfrak{T}_{12}+\mathfrak{T}_{23})-\mathfrak{T}_3=p\left(2+\sqrt{\frac{p'''}{p}}-\sqrt{\frac{p'}{p}}-\sqrt{\frac{p''}{p}}-\sqrt{\frac{p'''}{p''}}\right).$$

Si $p$ et $p'''$ ne diffèrent pas beaucoup, le second membre est sensiblement nul : il faudrait donc dépenser le même travail, que l'on produise l'allongement en une ou en plusieurs passes.

L'expérience dément cette conclusion, comme on pouvait le prévoir : d'abord nous n'avons pas tenu compte du terme à peu près indépendant du serrage de la passe; son existence force à surajouter un travail sensiblement proportionnel au nombre des passes. De plus, la formule ne peut évidemment pas avoir la même constante pour des fils recuits ou déjà étirés. Ces deux causes expliquent que le travail augmente notablement, si le nombre de passes augmente.

Nous avons encore ici le moyen d'obtenir, à partir d'un même fil initial, des fils de même diamètre et dont les propriétés diffèrent.

11. *Étirage d'un fil raide. Effet sur le brin amont d'une tension incapable de produire un allongement permanent.* — Voici une troisième méthode permettant, à partir d'un fil invariable, d'obtenir une série de fils de diamètre invariable et de propriétés continûment variables. Au brin amont est attaché une cordelette qui passe sur une poulie et supporte un poids P'. Pour que la corde tendue ne se détorde pas, on emploie de la corde tressée; comme poulies, les « renvois d'établi d'horloger » qu'on trouve dans le commerce à bon compte nous ont rendu grand service : elles sont montées sur pivots et

les erreurs provenant des légers défauts d'orientation qui se produisent lorsqu'on juxtapose un certain nombre de règles pour obtenir une longueur égale à leur somme.

Au début je m'étais uniquement proposé de mesurer les déformations qu'éprouvent, sous des efforts variables, des surfaces sphériques en acier pressées les unes contre les autres ou contre des plans en même métal.

La comparaison des premiers résultats obtenus avec les nombres déduits d'une formule théorique due à Hertz n'ayant pas été satisfaisante, il m'a paru nécessaire, pour lever toute incertitude, d'expérimenter sur d'autres corps que l'acier et de pousser plus avant que je ne me l'étais proposé l'étude des déformations de contact. Cette question n'a pas encore fait, je crois, l'objet de recherches expérimentales systématiques et, malgré ses imperfections, le travail actuel n'aura pas été inutile s'il réussit à attirer l'attention des physiciens sur un sujet qui, en dehors de son application directe à la métrologie, présente un grand intérêt au point de vue de la théorie de l'élasticité.

Grâce à Hertz ([1]), qui le premier a résolu ce difficile problème, grâce aux travaux étendus de M. Boussinesq ([2]) sur l'emploi des *potentiels* pour l'intégration des équations de la mécanique, la théorie mathématique peut aujourd'hui aborder l'étude des déformations qu'éprouvent deux corps élastiques pressés l'un contre l'autre ; dans ces conditions, le contrôle expérimental s'impose et peut, le cas échéant, servir de base aux progrès ultérieurs.

Comme on le verra, les résultats de mes essais ne concordent pas complètement avec les prévisions théoriques

---

([1]) HERTZ, *Ueber die Berührung fester elastischer Körper* (*Journal für die reine und angewandte Mathematik*, t. XCII, p. 156).

([2]) M. BOUSSINESQ, *Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques;* Paris, 1885.

de Hertz; il est donc naturel de débuter par un exposé sommaire des formules établies par cet illustre savant; cette exposition aura d'ailleurs l'avantage de faire connaître avec précision les quantités fondamentales dont on s'occupera dans ce mémoire.

## CHAPITRE I.

### FORMULES THÉORIQUES DE HERTZ.

Considérons deux corps élastiques qui, supposés d'abord en contact géométrique, sont pressés l'un contre l'autre par une force $p$ dirigée suivant la normale à leur plan tangent commun primitif. Sous l'influence de l'effort qu'ils supportent, ces deux corps se rapprochent en se déformant mutuellement et leurs surfaces viennent se confondre sur une petite région d'étendue finie que nous appellerons *surface de pression;* le contour de cette partie sera la *figure de pression*.

Pour aborder le problème qu'il a si brillamment résolu, Hertz suppose que :

1° Les corps en présence sont parfaitement isotropes, élastiques et polis; cette dernière condition revient à admettre qu'il existe uniquement des réactions normales entre les parties en contact;

2° Les surfaces ne présentent pas de singularité analytique, c'est-à-dire peuvent être représentées par des équations de la forme

$$z = Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + \ldots,$$

lorsque l'on prend pour plan des $(x, y)$ le plan tangent et pour axe des $z$ la normale au point de contact géométrique initial.

De plus, l'emploi des équations fondamentales de la théorie mathématique de l'élasticité implique l'adoption tacite de toutes les hypothèses qui servent de base à cette théorie.

Malgré les restrictions ainsi apportées à la question, celle-ci conserve une grande généralité et la solution n'en est obtenue que par l'emploi d'une analyse aussi élevée qu'ingénieuse, sur laquelle nous ne pouvons nous étendre ici. Nous nous bornerons à en donner les principaux résultats [1].

*a. Nature analytique de la surface de pression.* — Cette surface est superposable à une portion de quadrique située entre les surfaces des deux corps supposés au contact et non déformés ; elle se rapproche le plus de la figure de celui des deux corps qui a le plus grand module d'élasticité.

Si l'on prend pour plan des $(xy)$ le plan tangent commun et pour axe des $z$ la normale commune aux deux corps dans leur position initiale, l'équation de cette quadrique est donnée par la formule

$$(\vartheta_1 + \vartheta_2) z = \vartheta_2 z_1 + \vartheta_1 z_2,$$

dans laquelle $z_1$ et $z_2$ désignent le $z$ de deux points correspondants (c'est-à-dire ayant même $x$ et même $y$) pris sur les surfaces encore non déformées des deux corps.

$\vartheta$ est un coefficient qui, suivant l'indice dont il est affecté, caractérise l'élasticité des matériaux constituant

---

(1) Parmi les formules que nous allons indiquer, il s'en trouve un assez grand nombre dont nous ne ferons pas usage dans ce Travail, où les corps employés ont toujours été sphériques. Nous avons cependant cru bon de les rapporter, afin de permettre au lecteur de se faire une idée complète des résultats dus à Hertz sans être obligé de recourir au Mémoire original.

l'un ou l'autre corps. Il est relié aux coefficients $\lambda$ et $\mu$ de Lamé par la relation

$$(1) \qquad \mathfrak{I} = \frac{\lambda + 2\mu}{(\lambda + \mu)\mu}.$$

Enfin, si l'on adopte la notation de de Saint-Venant en désignant par E le module d'Young, par G le coefficient d'élasticité de glissement et par $\eta$ le nombre $\frac{E}{2G} - 1$, on a

$$(2) \qquad \mathfrak{I} = \frac{4(1 - \eta^2)}{E}.$$

Lorsque la matière est la même de part et d'autre, $2z = z_1 + z_2$ et la quadrique considérée devient la surface moyenne.

Dans le cas de deux corps sphériques de rayons $R_1$ et $R_2$, la surface de pression est une sphère qui a pour rayon

$$(3) \qquad R' = \frac{(\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2) R_1 R_2}{\mathfrak{I}_1 R_1 - \mathfrak{I}_2 R_2}\ (^1).$$

*b. Forme et dimensions de la figure de pression.* — La figure de pression est une ellipse; les notations employées pour définir son orientation et sa grandeur sont les suivantes :

$\rho'$ et $\rho''$ affectés de l'indice 1 ou 2 désignent les inverses des rayons de courbure principaux $R'$ et $R''$ des surfaces 1

---

(1) Hertz donne par erreur (*loc. cit.*, p. 166) l'expression

$$(\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2)\rho' = \mathfrak{I}_2 \rho_1 + \mathfrak{I}_1 \rho_2 \qquad \left(\rho = \frac{1}{R}\right);$$

mais il est aisé de voir que, si l'on adopte pour R la convention de signe indiquée un peu plus bas, c'est le signe — qui convient. S'il n'en était pas ainsi, on arriverait à un résultat absurde dans le cas du contact de deux sphères identiques.

ou 2 (R′, R″ sont comptés positivement lorsque le centre de courbure correspondant est à l'intérieur du corps, et pour fixer les idées nous supposerons R′ > R″).

L'orientation mutuelle des deux corps est caractérisée par l'angle $\omega$ des deux plans principaux $(R'_1)$ et $(R'_2)$.

Enfin $\tau$ est un angle auxiliaire défini par

$$\cos\tau = \frac{\sqrt{(\rho'_1-\rho''_1)^2+2(\rho'_1-\rho''_1)(\rho'_2-\rho''_2)\cos 2\omega+(\rho'_2-\rho''_2)^2}}{\rho'_1+\rho''_1+\rho'_2+\rho''_2}.$$

Ceci posé, on a l'énoncé suivant :

*Les axes de l'ellipse de pression font avec le plan bissecteur des plans principaux* $(R'_1)$ *et* $(R'_2)$ *des angles* $\delta$ *et* $\delta + 90^\circ$ *donnés par la formule*

$$\operatorname{tang} 2\delta = \frac{\rho''_1-\rho'_1-\rho''_2+\rho'_2}{\rho''_1-\rho'_1+\rho''_2-\rho'_2}\operatorname{tang}\omega,$$

*ils ont respectivement pour valeur*

$$2a = m\sqrt[3]{\frac{3p(\mathfrak{I}_1+\mathfrak{I}_2)}{\rho'_1+\rho''_1+\rho'_2+\rho''_2}}, \qquad 2b = n\sqrt[3]{\frac{3p(\mathfrak{I}_1+\mathfrak{I}_2)}{\rho'_1+\rho''_1+\rho'_2+\rho''_2}}.$$

Dans ces dernières formules $m$ et $n$ sont des fonctions transcendantes de la variable $\tau$, dont on peut avoir une idée très suffisante en consultant le Tableau ci-dessous calculé par Hertz.

| $\tau$. | 90°. | 80°. | 70°. | 60°. | 50°. | 40°. | 30°. | 20°. | 10°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$. | 1,0000 | 1,1278 | 1,2835 | 1,4858 | 1,7542 | 2,1357 | 2,7307 | 3,7779 | 6,61[illegible] |
| $n$. | 1,0000 | 0,8927 | 0,8017 | 0,7171 | 0,6407 | 0,5673 | 0,4930 | 0,4079 | 0,31[illegible] |
| $\frac{m}{n}$. | 1,0000 | 1,2633 | 1,6010 | 2,0720 | 2,7380 | 3,7648 | 5,5390 | 9,2620 | 20,75[illegible] |

Dans le cas de deux sphères cette ellipse se réduit à un cercle dont le rayon

$$(4) \qquad a = \sqrt[3]{\frac{3p(\mathfrak{I}_1+\mathfrak{I}_2)}{16(\rho_1+\rho_2)}}.$$

On voit que *le rayon de ce cercle ou les dimensions linéaires de l'ellipse considérée dans le cas général varient comme la puissance* $\frac{1}{3}$ *de* $p$ *et de* $(\vartheta_1 + \vartheta_2)$. De plus, la forme et l'orientation de cette dernière sont indépendantes de la pression et de la nature élastique des corps.

c. *Rapprochement des deux corps.* — Dans le cas général le rapprochement $\alpha$ des deux corps est donné par

$$\alpha = \frac{3p(\vartheta_1 + \vartheta_2)}{8\pi a} \int_0^\infty \frac{dz}{\sqrt{\left(1 + \frac{m_2}{n_2} z^2\right)(1 + z^2)}},$$

il est facile d'en déduire que *l'aire de la figure de pression divisée par la longueur* $\alpha$ *est une quantité constante, dans chaque cas déterminé et ne dépend ni de* $p$, *ni de* $(\vartheta_1 + \vartheta_2)$.

De plus, $\alpha$ doit varier comme la puissance $\frac{2}{3}$ du produit $p(\vartheta_1 + \vartheta_2)$.

Dans le cas de deux sphères il vient

$$\alpha = \frac{3p(\vartheta_1 + \vartheta_2)}{16a},$$

et, par élimination de $a$,

$$(5) \qquad \alpha = \frac{1}{4}\sqrt[3]{\frac{9}{4} p^2 (\vartheta_1 + \vartheta_2)^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)}.$$

De (4) et (5) résulte

$$(6) \qquad \frac{a^2}{\alpha} = \frac{1}{\rho_1 + \rho_2} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}.$$

d. *Pressions et contractions maxima à l'intérieur de*

*chacun des corps.* — Les formules précédentes peuvent se prêter avec plus ou moins de facilité au contrôle expérimental direct; il n'en est plus de même de celles que nous allons indiquer et qui donnent les pressions et les contractions maxima à l'intérieur des corps.

Nous nous bornerons au cas de deux corps sphériques; c'est alors au centre du cercle de contact que la pression atteint sa plus grande valeur Π qui est égale à $\frac{3}{2}\frac{p}{\pi a^2}$ par unité d'aire.

Si l'on désigne par $-\frac{\partial u}{\partial x}$, $-\frac{\partial v}{\partial y}$, $-\frac{\partial w}{\partial z}$ les contractions correspondantes qui sont également maxima en ce même point, on a

$$-\frac{\partial w}{\partial z} = -2\frac{\partial u}{\partial x} = -2\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{3p}{4(\lambda+\mu)\pi a^2} \text{ [1]},$$

λ et μ désignant les paramètres de Lamé du corps que l'on considère. Ces formules sont utiles lorsqu'on veut se faire une idée de l'état de *contrainte* des corps déformés, et c'est ce qui nous a décidé à les indiquer ici.

Si l'on y remplace $a$ par sa valeur en fonction de $p$, elles deviennent

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} \Pi &= \frac{4}{\pi}\sqrt[3]{\frac{3}{2}\frac{(\rho_1+\rho_2)^2}{(\vartheta_1+\vartheta_2)^2}}\,p,\\ -\frac{\partial w}{\partial z} &= \frac{\Pi}{2(\lambda_i+\mu_i)}. \end{aligned}\right.$$

L'indice $i = 1$ ou 2 suivant le corps considéré.

Il est facile de s'assurer (*voir* Tableau I, p. 267) que, dans bien des cas, un effort $p$ qui ne paraît pas exagéré

---

[1] Ces dernières relations sont extraites du Mémoire de M. Boussinesq cité plus haut.

produit, au moins théoriquement, une pression $\Pi$ bien supérieure à ce que les matériaux qui constituent les corps peuvent supporter sans subir de modifications permanentes.

## CHAPITRE II.

### DISPOSITION GÉNÉRALE DES APPAREILS.

Les expériences dont il sera question dans ce travail n'ont porté que sur des corps sphériques ou plans; l'étude du cas général où les corps ont une forme quelconque présente en effet des difficultés expérimentales considérables et hors de proportion avec les résultats pratiques qu'on pourrait en déduire.

Parmi toutes les grandeurs dont Hertz a donné l'expression théorique, la contraction $\alpha$ est celle qui intéresse le plus le métrologiste, et nous allons commencer par la description des dispositifs qui ont été employés pour son évaluation.

Les déplacements à observer étant en général très petits, il était naturel de recourir à la méthode interférentielle dont Fizeau a fait une si remarquable application à l'étude de la dilatation des cristaux.

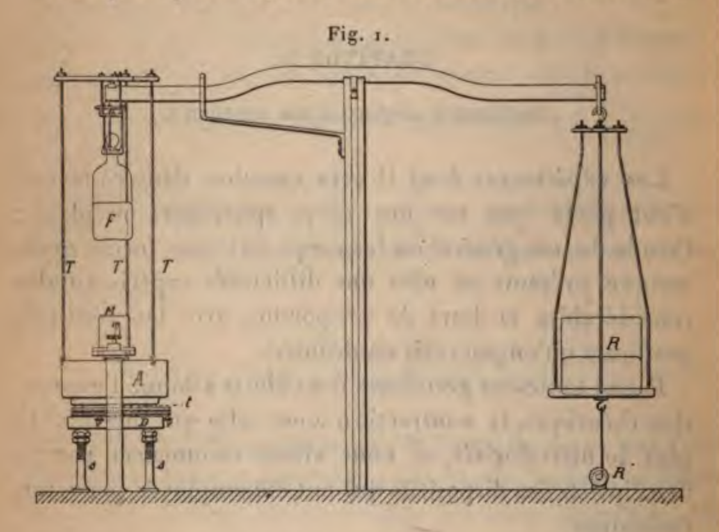
L'appareil dont nous avons fait le plus fréquemment usage ne se prête qu'à la compression de corps sphériques contre des plans; il est constitué (*fig.* 1, 2, 3, 4) par une balance dont un des plateaux a été remplacé par un anneau pesant A dans lequel viennent se loger trois touches *t* terminées par des arrondis de même rayon et préparées avec le métal à étudier.

Ces touches s'appuient sur les faces planes supérieures des tenons tronconiques *a*, et l'on fait varier l'effort qu'elles ont à supporter en chargeant plus ou moins

l'autre plateau de la balance ; la force variable employée pour cela est constituée par du mercure contenu dans le récipient R.

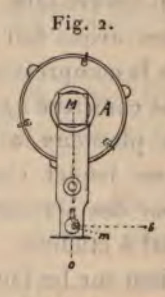
Une glace plane G, travaillée avec soin, est reliée aux

Fig. 1.




touches $t$ par un dispositif dont il sera question plus loin et qui sert à son réglage ; elle fait face à la surface supérieure légèrement convexe d'une glace plus petite $d$,

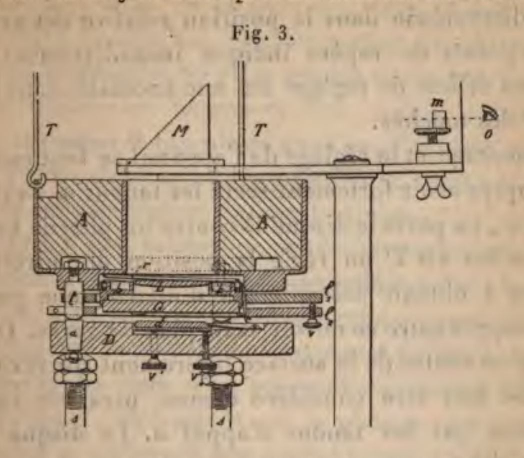
Fig. 2.




supportée par le disque d'acier D, auquel sont fixés les tenons $a$.

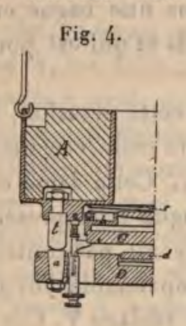
C'est entre les faces voisines de ces glaces que se produisent les anneaux utilisés pour les mesures ; à cet effet une partie des rayons émis par la source monochromatique

Fig. 3.




au sodium S se trouve successivement réfléchie par les prismes *m* et M de manière à tomber verticalement sur les glaces après avoir traversé une lentille convenable L destinée à rendre le faisceau lumineux parallèle. La

Fig. 4.




lumière suit une marche inverse pour revenir à l'œil O placé derrière une petite ouverture percée dans un écran. Une série de points régulièrement distribués sur la face inférieure de G permet d'apprécier les moindres déplace-

ments des anneaux que l'on observe, et l'on peut en particulier noter très facilement les contractions et les dilatations qu'ils éprouvent. En cours d'expérience, la production d'une dissymétrie dans la position relative des anneaux et des points de repère indique immédiatement qu'il existe un défaut de réglage ou une anomalie dans l'écrasement des touches.

Le montage et le réglage de l'appareil se font comme il suit : après avoir fortement serré les tenons *a* dans leur logement, on porte le disque D contre un plan de verre et à l'aide des vis V' on règle la position du miroir *d* de manière à obtenir des anneaux d'interférence parfaitement centrés entre ce miroir et le plan de verre. Le plan tangent au centre de la surface légèrement convexe de *d* peut dès lors être considéré comme parallèle au plan déterminé par les tenons d'appui *a*. Le disque D est ensuite placé sur les supports *s*, qui sont terminés par des écrous sur lesquels on agit pour obtenir une horizontalité aussi parfaite que possible.

L'anneau A reçoit les touches et la glace G ; cette dernière est engagée dans une bague en bronze *b* qui porte également la lentille L et qui est poussée vers le bas par le ressort *r*.

Sous l'influence de cette pression, la glace G vient constamment buter contre trois crochets *c* qui sont reliés à une lame d'appui $l_1$. Cette lame est évidée de manière à laisser libre la bague *b* et présente trois trous assez grands pour qu'il n'y ait pas contact avec les touches *t*, trois prolongements convenables lui permettent de prendre appui sur les vis de réglage V. Ces vis sont fixées à une lame $l_2$ qui a la même forme que la précédente, mais en diffère en ce que les trous qui donnent passage aux touches *t* sont ajustés et fendus de manière qu'il soit possible de les serrer énergiquement sur ces dernières. Ce

serrage établit une liaison invariable entre les touches et la lame $l_2$ de telle sorte que tout le système qui supporte la glace G se trouve maintenu.

L'anneau A muni de sa glace est accroché aux tiges T qui servent à le soutenir. En interposant des cales convenables en bois tendre on évite que les touches ne viennent heurter contre les tenons et l'on ajoute du mercure dans le récipient R jusqu'à ce que l'équilibre soit presque atteint; on enlève alors les cales de manière à laisser l'anneau reposer légèrement sur le disque.

Les tiges T sont reliées aux extrémités des trois branches d'une sorte d'étoile au centre de laquelle se trouve fixée une pointe en acier trempé qui vient prendre appui dans une petite crapaudine ménagée à l'extrémité du fléau. Lorsque la longueur des tiges n'est pas convenablement réglée, il suffit d'appuyer légèrement sur le plateau taré pour voir les touches se soulever l'une après l'autre; après quelques tâtonnements on parvient à obtenir un départ presque simultané de ces trois touches, le moment est alors venu d'agir sur les vis V pour régler la glace G et obtenir les anneaux.

On conçoit que le réglage serait parfait si l'on pouvait, en soulevant l'anneau A, lui faire perdre le contact du disque tout en continuant à avoir des anneaux bien centrés; un tel résultat ne peut toutefois s'obtenir qu'en agissant sur le plateau taré avec une extrême douceur. Dans ce but on a disposé sous ce plateau une sorte de petit treuil R′ de $2^{mm}$ à $3^{mm}$ de diamètre sur lequel s'enroule un fil relié au centre du plateau. En agissant sur le bouton moleté du treuil on arrive à produire avec douceur le décollement qui devient satisfaisant après quelques légères retouches.

Comme il serait incommode de décharger complètement le plateau taré pour laisser l'anneau A exercer son effort

maximum, on a suspendu en F un flacon qui contient du mercure destiné à faire contrepoids. De cette manière il est aisé de faire varier la pression depuis zéro jusqu'à $11^{kg}, 100$, qui est à très peu près le poids de A et de ses accessoires. Cet effort correspond à une pression de $3^{kg}, 700$ sur chaque touche.

Il y a lieu de remarquer que le rapprochement des glaces qui se déduit de l'observation des anneaux est égal à la quantité $\alpha$ affectée des erreurs suivantes :

1° Contraction élastique de la partie cylindrique de la touche comprise entre l'arrondi et le point d'attache du dispositif qui supporte la glace G ;

2° Effets dus aux variations de température ;

3° Déformation élastique possible du disque D ;

4° Variation de l'enfoncement des tenons dans leurs logements.

La déformation élastique des touches n'est pas négligeable ; elle peut atteindre dans les cas extrêmes plusieurs centièmes de micron, mais comme on connaît les dimensions des touches et le coefficient d'élasticité de la matière qui a servi à les fabriquer, il est très facile d'exécuter les corrections qui sont d'ailleurs proportionnelles aux charges.

La température n'a jamais varié de plus de 0°,5 pendant la durée d'une expérience ; l'erreur qui peut résulter d'une telle variation est négligeable comme étant au plus égale à la dilatation correspondante d'une lamelle ayant pour épaisseur le très petit intervalle qui sépare les glaces G et $d$, et pour coefficient un nombre certainement inférieur à 0,00002.

L'expérience directe pouvait seule indiquer si le disque D, qui n'est supporté qu'en trois points, était assez résistant pour ne pas fléchir d'une façon exagérée sous l'influence des réactions des tenons $a$. Pour s'en rendre

compte, on a réglé l'appareil sous une très faible charge, après quoi l'on a exercé dans le voisinage du point d'appui des touches des efforts plus considérables que les pressions maxima qu'elles devaient produire elles-mêmes au cours des essais. On a constaté que dans ces conditions il ne se produisait pas de déplacement des franges.

Enfin, pour éviter que l'enfoncement des tenons *a* varie, on a eu soin de les serrer très fortement à l'aide d'un écrou vissé sur la partie filetée qui les termine. L'effort ainsi exercé étant considérable, il n'y avait plus à craindre de changement appréciable dû à des variations relativement faibles de la pression. D'ailleurs, cette manière de voir a subi le contrôle expérimental. Les premières séries d'expériences ont été faites, en effet, avec un dispositif un peu différent, dont la figure 4 donne une idée suffisante.

On voit que dans cet appareil primitif il y avait lieu de tenir compte, non seulement de l'enfoncement des tenons, mais encore de celui des touches elles-mêmes; or, les résultats obtenus, corrigés de la contraction élastique, dont on a parlé plus haut, ont été concordants avec ceux des expériences faites ultérieurement avec l'appareil que nous avons décrit et dans lequel l'influence de l'enfoncement des touches est éliminé.

Lorsque les corps en contact sont tous deux terminés par des surfaces sphériques, il est nécessaire d'avoir recours à un appareil différent. Celui que nous avons employé (*fig.* 5, 6) se compose d'un levier en acier *l* qui repose par un couteau *c* sur une forte semelle *s* en même métal. Les deux touches à étudier *t*, *t*, se trouvent respectivement fixées, l'une au bras le plus court du levier *l*, l'autre à la semelle et exactement en face de la première. Leur point de contact se trouve à la même hauteur que le point d'appui du couteau, dont il est éloigné de $0^m,10$;

le plan horizontal qui passe par ces deux points coïncide sensiblement avec la face supérieure d'une petite glace

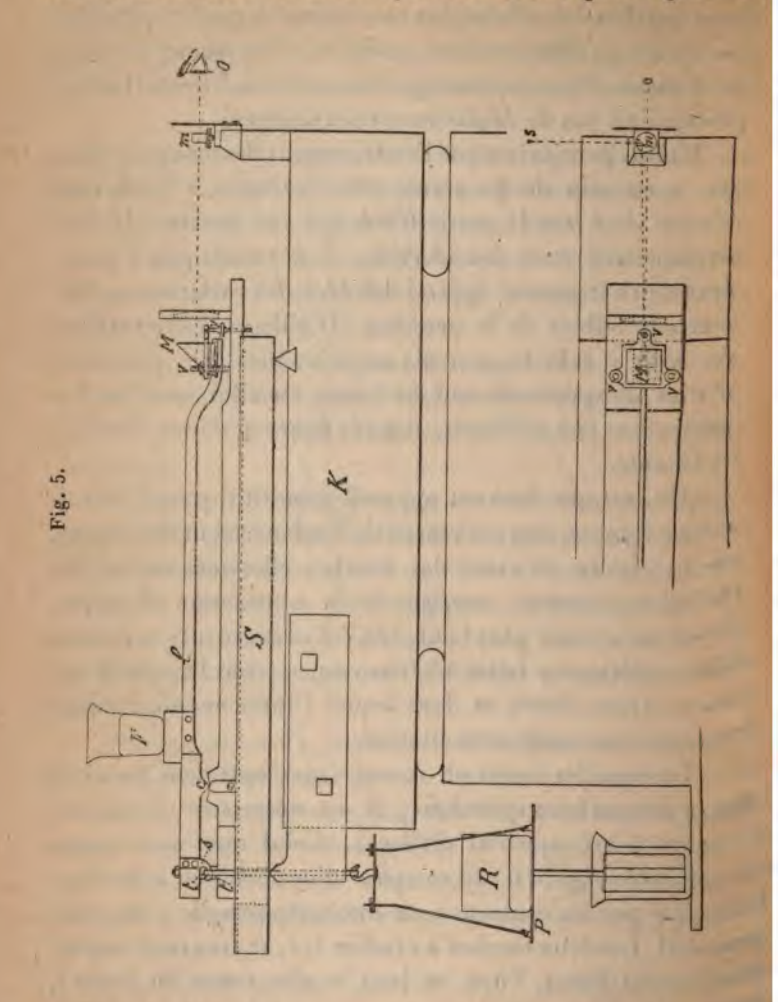


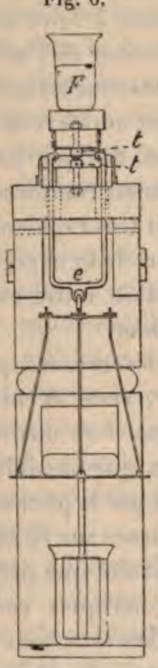
Fig. 5.

fixée à l'extrémité, convenablement recourbée, de la grande branche du levier *l*. Les franges d'interférence que l'on observe se produisent entre cette glace et la face infé-

u prisme M, qui est relié à la semelle $s$ par trois églage V.

i près au centre de la glace se trouve tracée une ont la distance au point d'appui du couteau est o$^{m}$,50 ; le passage d'une frange devant ce repère

Fig. 6.




ond donc à une variation de distance des touches $\frac{1}{10}$ de $\lambda_D$.

arche de la lumière est suffisamment indiquée sur e.

roduit la pression en versant du mercure dans le t R que supporte le plateau P; ce dernier est sus- par un étrier $e$ dont les branches recourbées sont

terminées par des couteaux en acier trempé qui viennent prendre appui sur des crochets *s* solidaires du levier *l*. Les dimensions ont été choisies de telle manière que l'axe de suspension passe par le point de contact théorique des touches *t*.

Le levier *l* supporte un récipient F dans lequel on introduit du mercure destiné à faire contrepoids et à rendre possible la réduction à zéro de l'effort exercé.

Le système ainsi constitué est une sorte de balance dont le centre de gravité est surélevé de manière à la rendre folle; il en résulte que, dès que les touches cessent d'être en contact, l'équilibre est rompu et les franges se déplacent, puis disparaissent très rapidement. S'il n'en était pas ainsi, la détermination de la charge du récipient R, qui correspond à une réaction nulle entre les touches, serait très difficile à déterminer.

Enfin, pour éviter les erreurs pouvant provenir de la flexion de la semelle *s*, cette dernière était supportée par deux couteaux fixés à un fort madrier K; l'un d'eux était placé aussi exactement que possible sur la direction de la force verticale exercée par le plateau P, l'autre se trouvait à l'aplomb du repère tracé sur la glace mobile.

La plus grande difficulté que présente l'étude du contact de deux corps sphériques consiste en ce qu'il faut éviter les glissements latéraux tout en employant un guidage dont le frottement soit négligeable; c'est ce qu'on s'est efforcé de réaliser dans l'appareil précédent. Les causes d'erreur qu'il présente sont cependant assez nombreuses; aussi, bien que la disposition adoptée ait eu pour but de les réduire autant que possible, l'expérience seule pouvait indiquer si le but poursuivi était atteint.

En ce qui concerne l'influence des glissements latéraux, on a constaté qu'en démontant et remontant l'appareil à

plusieurs reprises, des touches fabriquées avec le même métal et ayant les mêmes arrondis donnaient toujours des résultats identiques ; il serait peu vraisemblable d'admettre que dans ces essais consécutifs l'erreur due au glissement ait eu un caractère assez systématique pour échapper à l'observation.

Pour mettre en évidence les autres causes d'erreur on a constamment comparé, dans le cas du contact sphère contre plan, les résultats obtenus avec l'appareil à levier à ceux fournis par le dispositif à trépied ; la concordance a toujours été très satisfaisante, à condition, bien entendu, de tenir compte de la contraction des parties cylindriques des tiges.

Lorsqu'on exerce des pressions très faibles, l'effet perturbateur des trépidations du sol se fait sentir, les touches s'entrechoquent avec rapidité et il en résulte un tremblement des franges qui rend impossible l'observation. On a remédié en partie à cet inconvénient en plaçant les appareils sur des supports mous et peu élastiques ; de plus, dans le cas du second appareil un dispositif à ailettes relié au plateau P trempait dans l'huile et amortissait les oscillations de ce dernier.

Le mercure servant de tare était contenu dans une éprouvette munie d'un robinet à sa base, on le faisait tomber sous forme de mince filet sur une bourre de coton placée dans le récipient R. Pour enlever ce mercure lorsqu'il y avait lieu, on aspirait avec une trompe à eau l'air de l'éprouvette, dont la partie supérieure était fermée et munie d'un tube flexible ; un aide maintenait l'extrémité effilée de ce tube, de manière à toucher à peine et à absorber sans secousse le liquide contenu dans le récipient R. L'éprouvette était graduée et réglée de telle façon qu'une lecture directe donnait immédiatement la valeur de la pression exercée.

Les deux appareils dont on vient de lire la description ont pour unique objet la mesure du rapprochement $\alpha$ lorsque les touches étudiées sont métalliques. D'ailleurs, avec des matériaux constituants opaques, il n'est guère possible de mesurer autre chose, sauf cependant le cas où l'on a à expérimenter sur des corps très souples tels que les gelées, par exemple.

Avec ces substances qui ont fait l'objet de quelques essais complémentaires, nous avons suivi un mode opératoire qui permet la mesure de toutes les grandeurs données par la théorie. Le coefficient d'élasticité d'une gelée étant très faible, les déformations sont grandes et permettent d'opérer sans inconvénient sur des sphères de rayons relativement considérables; rien n'est alors plus facile que d'incruster tout le long de la section des deux surfaces, par un plan méridien commun, une série de très petits grains de plomb qui constituent le tracé en pointillé de deux méridiennes passant par le point de contact.

A l'aide d'un tube producteur de rayons X on projette ces deux courbes sur une plaque sensible placée parallèlement à leur plan. Quelques épreuves consécutives faites sous des charges convenablement graduées permettent de déterminer non seulement le rapprochement $\alpha$, mais aussi les rayons de la sphère de pression et du cercle de contact, ainsi que la valeur des déformations subies par les régions voisines.

Enfin, nous avons également fait des observations sur des corps dont l'un au moins était transparent (verre, quartz...) ; il est alors possible d'observer directement au microscope les anneaux de Newton qui se produisent entre les deux surfaces en contact. Pour en déduire les rapprochements correspondant à des pressions données, il eût été nécessaire de mesurer au micromètre une série d'anneaux successifs ; nous avons substitué à cette opé-

ration, relativement fatigante, l'emploi de la photographie.

L'un des corps était soutenu par un support parfaitement centré sur le plateau d'une balance de Roberval; des poids convenables placés dans l'autre plateau lui faisaient prendre appui sur le corps transparent placé au-dessus et invariablement fixé à un support rigide.

Pour produire la lumière (¹) on employait une forte bobine d'induction dont l'étincelle condensée jaillissait entre deux électrodes de magnésium; le faisceau lumineux émis par cette source était réfléchi verticalement par une lamelle de verre logée dans le corps du microscope et venait éclairer la région de contact des deux corps après avoir traversé l'objectif de ce dernier instrument.

Les anneaux d'interférence produits étaient photographiés à l'aide d'un dispositif bien connu que l'on emploie couramment, de nos jours, pour la métallographie microscopique; il n'y a donc pas lieu d'en donner ici une description qui serait superflue.

## CHAPITRE III.

### EXPOSÉ ET DISCUSSION DES RÉSULTATS D'EXPÉRIENCE.

Les expériences dont nous allons plus spécialement nous occuper ont été exécutées sur des touches en acier dur et en bronze. Les extrémités arrondies des touches en

---

(¹) C'est à M. Cornu que l'on doit d'avoir signalé [*Recherches sur la déformation de la surface extérieure des solides élastiques* (*Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. LXIX, p. 333)], tout le parti qu'il est possible de tirer de cette source lumineuse pour la photographie des phénomènes d'interférence. La lumière obtenue est pratiquement monoactinique et correspond à une longueur d'onde de $0^{\mu},383$.

acier étaient trempées au rouge cerise clair, puis recuites pendant huit jours dans un bain d'huile à 100° environ. Ces opérations sont celles que l'on fait subir aux broches étalons ; la première a pour but de communiquer à l'acier une plus grande dureté, tandis que la seconde, dont une longue expérience a démontré l'utilité, permet à ce métal d'atteindre rapidement un état d'équilibre stable grâce auquel on évite la production de petites déformations ultérieures.

La préparation des touches en bronze ne présentait pas de particularité ; on s'est contenté de les tourner dans une assez forte barre dont on n'a utilisé que le cœur. Les dernières passes de l'outil ont été faites aussi légèrement que possible afin d'éviter l'écrouissage superficiel du métal.

Dans les deux cas les surfaces arrondies ont été travaillées avec le plus grand soin et polies jusqu'au voisinage du poli spéculaire.

Pour déterminer les caractéristiques mécaniques des métaux employés, on a prélevé des éprouvettes dans les barreaux mêmes qui devaient servir à la préparation des touches, et après avoir fait subir aux éprouvettes en acier les traitements indiqués plus haut, on les a soumises à des essais de flexion et de torsion. Les dispositifs employés à cet effet permettaient d'observer avec précision des déformations très petites de manière à rendre aussi légitime que possible l'application des formules théoriques [1] qui

---

[1] Ces formules sont :

1° Pour E : $E = \frac{4}{3\pi}\frac{Ql^3}{fd^4}$ ; — Q = charge appliquée à égale distance des points d'appui ; — $f$ = flèche correspondante ; — $l$ = distance des points d'appui ; — $d$ = diamètre de l'éprouvette cylindrique.

2° Pour G : $G = M\frac{2c}{\pi\psi r^4}$ ; — $r$ = rayon du cylindre ; — M = moment

servent au calcul du module d'Young E et du coefficient G.

La moyenne des résultats se trouve inscrite, ci-dessous, ainsi que les valeurs correspondantes des coefficients $\lambda$ et $\mu$ de Lamé et du coefficient $\mathfrak{S}$ dont Hertz fait usage dans ses formules.

| Substance. | E | $G=\mu$ | $\eta$ | $\lambda$ | $\mathfrak{S}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Acier dur (trempé et recuit)...... | 19500 | 7200 | 0,354 | 17450 | 0,0001795 |
| Bronze.......... | 8000 | 3100 | 0,290 | 4280 | 0,0004585 |

Ces nombres sont ceux qui ont servi de base aux calculs théoriques dont les résultats figurent dans les tableaux I, II, III, IV, dont il sera question plus loin.

Les divers essais relatifs à la mesure de $\alpha$ ont été exécutés en suivant un mode opératoire toujours à peu près le même, et qui consistait à produire des variations cycliques de la charge $p$.

Partant d'une valeur de $p$ aussi faible que possible, on faisait croître la compression jusqu'à un maximum relativement peu élevé pour la ramener ensuite à sa valeur initiale. On décrivait de la sorte plusieurs cycles consécutifs ayant tous la même limite inférieure, mais des amplitudes de plus en plus grandes. On s'arrêtait lorsque l'effort maximum atteint était assez élevé pour produire une déformation permanente des corps en contact ou pour donner lieu à des phénomènes d'hystérésis exagérés.

Les valeurs successives de la charge étaient en général relevées à chaque passage d'une demi-frange devant les repères de l'appareil et, dans chaque cas particulier, on

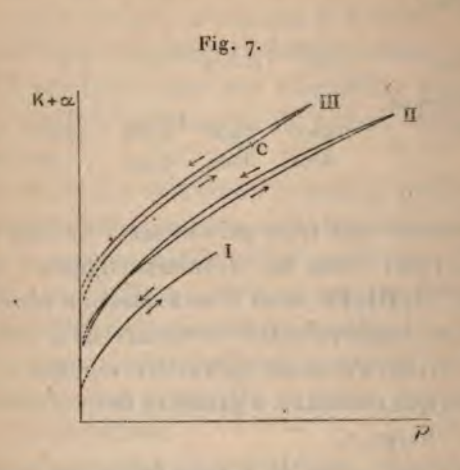
---

du couple qui fait tourner l'un devant l'autre d'un angle $\psi$ mesuré en arc de rayon 1 les deux bases distantes de $c$.

dessinait à une échelle convenable un diagramme représentatif résumant les résultats obtenus.

Pour donner une idée exacte des phénomènes observés nous devons signaler ici les différences d'aspect présentées

Fig. 7.




par ces diagrammes qui peuvent être groupés suivant trois types distincts représentés schématiquement en I, II et III (*fig.* 7).

Lorsque la pression maximum développée n'est pas trop forte, les branches ascendante et descendante du cycle se superposent presque rigoureusement; on a le type I.

Il n'en est pas de même dès que la limite supérieure du cycle s'élève; on observe alors deux phénomènes différents suivant que l'on a affaire au bronze ou à l'acier.

Avec ce dernier métal, on constate un effet d'hystérésis nettement caractérisé, et les diagrammes sont tels que II. Il y a lieu de remarquer que cette forme de cycle pourrait être attribuée, uniquement, au dégagement ou à l'absorption de chaleur qui accompagne inévitablement

la compression ou la dilatation des touches ; on conçoit même que, s'il était possible d'opérer assez rapidement, les cycles obtenus finiraient, dans tous les cas, par passer du type I au type II sans qu'il soit nécessaire d'augmenter leur amplitude.

Or, dans nos expériences normales, les variations de charge, toujours très progressives, n'ont jamais dépassé $100^{gr}$ par minute environ. Au cours d'une série spéciale d'essais, il ne nous a pas été possible, même en triplant cette vitesse, de changer sensiblement l'aspect des cycles obtenus ; toutes les autres conditions expérimentales restaient, bien entendu, identiques.

Une augmentation relativement faible du maximum atteint par $p$ suffisait au contraire, dans bien des cas, pour faire apparaître la transformation dont il s'agit.

Enfin, les expériences faites avec le bronze, dans les mêmes conditions de vitesse, n'ont jamais fourni de diagrammes rentrant dans le type II.

Ces divers résultats tendent tous à prouver que, dans le cas de l'acier les effets d'hystérésis sont prédominants et se font seuls sentir quand les variations de $p$ sont assez lentes. Grâce à la conductibilité du métal les faibles quantités de chaleur mises en jeu se dissipent, sans doute, assez rapidement pour que leur influence soit négligeable.

Avec les touches en bronze on obtient le type III dès que la charge maximum devient trop grande ; il y a production d'une déformation permanente très nettement accusée par le changement d'allure de la branche ascendante en $c$. La branche descendante est au contraire régulière et a la même forme que la partie montante d'un cycle obtenu avec des touches de courbure moindre. De plus, si après ce cycle on en décrit d'autres de même amplitude, on

constate qu'ils rentrent dans le type I et qu'ils peuvent très sensiblement coïncider avec la branche descendante considérée.

En élevant de plus en plus la limite supérieure des cycles on arriverait à exagérer considérablement les effets dont nous venons de parler, et, dans le cas de l'acier, les déformations permanentes ne tarderaient pas à s'ajouter aux perturbations déjà décrites. L'étude de ces particularités ne rentrant pas dans le cadre que nous nous étions imposé, nous avons toujours arrêté les essais dès que les écarts observés atteignaient 5 à 6 centièmes de micron au maximum.

La production de phénomènes d'hystérésis perceptibles, dans le cas de déformations aussi faibles que celles qui ont fait l'objet de nos mesures, peut paraître étonnante *a priori;* il n'en est plus de même dès que l'on cherche à se rendre compte de l'état de *contrainte* du métal. Dans ce but nous avons réuni dans le Tableau ci-après quelques résultats numériques déduits des formules théoriques (7) spécialement appliquées à l'acier dont nous avons fait usage ($E = 19500$, $G = 7200$).

TABLEAU I.

*Valeurs de la pression maximum* Π *et de la contraction correspondante* $\left|-\frac{\partial w}{\partial z}\right|$ *en fonction de* $p$ *et de* R, *dans le cas du contact d'une surface sphérique en acier et d'un plan en même métal.*

| Charges $p$ en kilogr. | Valeurs du rayon R. R = 5mm. Π. | $\left\|-\frac{\partial w}{\partial z}\right\|$. | R = 20mm. Π. | $\left\|-\frac{\partial w}{\partial z}\right\|$. | R = 60mm. Π. | $\left\|-\frac{\partial w}{\partial z}\right\|$. | R = 250mm. Π. | $\left\|-\frac{\partial w}{\partial z}\right\|$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kgr | kgr | mm | kgr | mm | kgr | mm | kgr | mm |
| 0,100.. | 45,8 | 0,09 | 18,2 | 0,04 | 8,7 | 0,02 | 3,4 | 0,007 |
| 0,500.. | 78,3 | 0,16 | 31,1 | 0,06 | 14,9 | 0,03 | 5,8 | 0,012 |
| 1,000.. | 98,7 | 0,20 | 39,2 | 0,08 | 18,8 | 0,04 | 7,3 | 0,015 |
| 2,000.. | 124,3 | 0,25 | 49,3 | 0,10 | 23,7 | 0,05 | 9,2 | 0,019 |
| 3,000.. | 142,3 | 0,29 | 56,5 | 0,12 | 27,2 | 0,06 | 10,5 | 0,021 |

*Nota.* — Dans ce Tableau Π est évaluée en kilogrammes par millimètre carré et la contraction $-\frac{\partial w}{\partial z}$ est rapportée à une longueur de $100^{mm}$.

Ce même acier soumis à des essais de traction s'est rompu sous une charge moyenne de $50^{kg}$ par millimètre carré, qui est environ trois fois plus faible que la pression maximum qu'il a dû théoriquement supporter dans certains cas ($R=5^{mm}$, $p=3^{kg},000$). Dans ces conditions l'apparition de phénomènes particuliers n'a plus rien d'étonnant; on est au contraire surpris qu'il ne se produise pas des déformations permanentes très sensibles. Tout ce que l'expérience peut dire, c'est que dans les conditions de nos essais ces déformations ont été tout au plus de l'ordre du centième de micron.

Il y a également lieu de remarquer que la rupture des solides comme les déformations permanentes qu'ils peuvent acquérir dépendent bien plus des déplacements relatifs que leurs diverses parties ont à subir pendant l'épreuve que

des pressions supportées par chaque élément particulier.

Dans le cas actuel, le métal travaille à la compression et ces déplacements sont faibles; pour qu'on puisse en juger, nous avons inscrit à côté de $\Pi$ les valeurs correspondantes de la contraction maxima $\left|-\frac{\partial w}{\partial z}\right|$. De même que nous avons comparé $\Pi$ à la charge de rupture du métal, on peut mettre en parallèle les nombres des colonnes $\left|-\frac{\partial w}{\partial z}\right|$ avec l'allongement de rupture des éprouvettes qui a été trouvé égal à $0^{mm},30$ pour 100 en moyenne; cette dernière comparaison n'est plus aussi défavorable.

Enfin il ne faut pas oublier que les relations (7) sont absolument théoriques; or nous allons précisément voir que l'expérience ne s'accorde pas complètement avec les autres formules établies par Hertz; il est donc fort possible que dans la réalité les réactions développées par les déformations soient moins désavantageuses, pour le métal, que ne semble l'indiquer la théorie pure.

Les détails sur lesquels nous venons de nous étendre permettent de se faire une idée exacte de l'aspect individuel de chaque essai particulier; nous allons maintenant aborder l'examen d'ensemble des résultats.

Les opérations ont porté sur des touches dont les arrondis ont varié de $5^{mm}$ à $250^{mm}$ pour l'acier et de $5^{mm}$ à $160^{mm}$ pour le bronze; elles ont été pressées, soit contre des plans, soit les unes contre les autres, dans des conditions diverses qui sont indiquées sur les Tableaux annexés à ce travail (*voir* p. 271, 272, 278, 280). Dans tous les cas où il y a eu production de phénomènes d'hystérésis, les nombres inscrits dans ces Tableaux sont des moyennes entre les valeurs correspondant aux charges croissantes et décroissantes; ils sont, de plus, marqués d'un astérisque.

Nous devons également rappeler que les trépidations du sol empêchent de poursuivre les mesures jusqu'au voisi-

nage du *contact géométrique* qui correspond à $p = 0$. Il en résulte que, s'il est possible de déterminer avec précision les variations des $\alpha$, les valeurs absolues de ces quantités sont moins bien connues et ne peuvent s'obtenir que par une sorte d'extrapolation dont il sera question plus loin.

D'après la formule (5) les rapprochements $\alpha$ devraient varier comme la puissance $\frac{2}{3}$ de $p$ ; ce résultat a été établi par Hertz, pour le cas de *deux corps de forme quelconque*. Pour examiner le bien fondé de cette conclusion théorique, il convient de se mettre à l'abri des erreurs pouvant provenir de l'incertitude qui, pour les raisons que nous venons de rappeler, règne sur les valeurs absolues de $\alpha$.

Considérons à cet effet deux quantités $\alpha$ et $p$ liées par l'équation

$$(8) \qquad \alpha = Kp^{\gamma},$$

dans laquelle $k$ et $\gamma$ sont des constantes.

Si nous donnons à $p$ une série de valeurs $p_0, p_1, \ldots, p_i$ telles que, $\rho$ désignant un paramètre arbitraire, on ait $p_i = p_0 \rho^i$ ; il est aisé de voir que les valeurs correspondantes de $\alpha$ devront vérifier la relation

$$\log(\alpha_{i+1} - \alpha_i) = \gamma \log p_i + \log K(\rho - 1),$$

et que, si nous construisons les points dont les coordonnées sont

$$x_i = \log p_i, \qquad y_i = \log(\alpha_{i+1} - \alpha_i),$$

nous devons obtenir une droite dont le coefficient angulaire est précisément $\gamma$.

Le paramètre $\rho$ peut d'ailleurs être choisi de manière à utiliser le mieux possible les points de la courbe qui résume chaque expérience.

En opérant comme il vient d'être dit nous avons constaté que les points $(x_i, y_i)$ sont toujours à peu près en ligne droite, mais que l'inclinaison de cette dernière n'est sensiblement égale à $\frac{2}{3}$ que pour les valeurs de R relativement faibles.

Quand R augmente, $\gamma$ décroît et paraît tendre vers $\frac{1}{2}$ comme l'indiquent les valeurs inscrites en bas des Tableaux II et III.

TABLEAU II.

*Valeurs du rapprochement $\alpha$ en fonction de $p$ et R dans le cas du contact d'une surface sphérique en acier et d'un plan en même métal* (E = 19,500, G = 7200).

| Charges $p$ en kilogr. | Rapprochements exprimés en microns pour diverses valeurs du rayon R. | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | R = 5mm. | | R = 10mm. | | R = 20mm. | | R = 30mm. | | R = 60mm. | | R = 150mm. | | R = 250mm. | |
| | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. |
| kgr 0,100 | **0,25** | 0,22 | **0,22** | 0,17 | **0,19** | 0,13 | **0,18** | 0,11 | **0,15** | 0,09 | **0,14** | 0,07 | **0,14** | 0,06 |
| 0,500 | **0,65** | 0,61 | **0,56** | 0,48 | **0,48** | 0,38 | **0,44** | 0,33 | **0,35** | 0,27 | **0,31** | 0,20 | **0,30** | 0,17 |
| 1,000 | **1,02** | 0,97 | **0,86** | 0,75 | **0,73** | 0,61 | **0,67** | 0,53 | **0,52** | 0,42 | **0,43** | 0,31 | **0,42** | 0,26 |
| 1,500 | **1,32** | 1,27 | **1,10** | 0,99 | **0,94** | 0,79 | **0,85** | 0,70 | **0,67** | 0,55 | **0,52** | 0,40 | **0,50** | 0,35 |
| 2,000 | **1,60*** | 1,54 | **1,32*** | 1,22 | **1,12** | 0,97 | **1,01** | 0,85 | **0,81** | 0,67 | **0,61** | 0,49 | **0,58** | 0,42 |
| 2,500 | **1,85*** | 1,78 | **1,52*** | 1,42 | **1,29*** | 1,12 | **1,16** | 0,98 | **0,92** | 0,78 | **0,70** | 0,58 | **0,65** | 0,49 |
| 3,000 | **2,06*** | 2,01 | **1,72*** | 1,60 | **1,46*** | 1,27 | **1,29*** | 1,11 | **1,05** | 0,88 | **0,77** | 0,65 | **0,72** | 0,55 |
| 3,500 | **2,31*** | 2,23 | **1,90*** | 1,78 | **1,59*** | 1,41 | **1,42*** | 1,22 | **1,14** | 0,97 | **0,84** | 0,70 | **0,77** | 0,60 |
| Valeurs de $\gamma$ | $\frac{197}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{190}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{189}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{189}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{187}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{155}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{152}{300}$ | $\frac{2}{3}$ |

### Tableau III.

*Valeurs du rapprochement $\alpha$ en fonction de $p$ et R dans le cas du contact d'une surface sphérique en bronze et d'un plan en même métal* (E = 8000, G = 3100).

| Charges $p$ en kilogr. | Rapprochements exprimés en microns pour diverses valeurs du rayon R. | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | R = 5mm. | | R = 10mm. | | R = 20mm. | | R = 40mm. | | R = 80mm. | | R = 160mm. | |
| | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. |
| kgr 0,100 | **0,35** | 0,39 | **0,29** | 0,31 | **0,25** | 0,26 | **0,23** | 0,19 | **0,21** | 0,16 | **0,18** | 0,12 |
| 0,500 | **0,85** | 1,14 | **0,71** | 0,90 | **0,62** | 0,72 | **0,54** | 0,57 | **0,49** | 0,45 | **0,47** | 0,36 |
| 1,000 | **1,34** | 1,81 | **1,11** | 1,44 | **0,93** | 1,14 | **0,82** | 0,90 | **0,72** | 0,72 | **0,69** | 0,60 |
| 1,500 | **1,75** | 2,37 | **1,44** | 1,88 | **1,20** | 1,49 | **1,05** | 1,18 | **0,91** | 0,94 | **0,86** | 0,75 |
| 2,000 | » | » | **1,79** | 2,28 | **1,42** | 1,81 | **1,25** | 1,44 | **1,07** | 1,14 | **1,01** | 0,95 |
| 2,500 | » | » | » | » | **1,64** | 2,10 | **1,43** | 1,67 | **1,21** | 1,32 | **1,14** | 1,05 |
| 3,000 | » | » | » | » | » | » | **1,60** | 1,88 | **1,36** | 1,49 | **1,25** | 1,18 |
| 3,500 | » | » | » | » | » | » | » | » | **1,48** | 1,65 | **1,37** | 1,31 |
| Valeurs de $\gamma$ ... | $\frac{196}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{192}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{184}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{181}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{169}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\frac{162}{300}$ | $\frac{2}{3}$ |

Les prévisions théoriques se trouvant en défaut, il y avait lieu de se demander tout d'abord si cette discordance ne provenait pas des appareils employés. Il suffit de se reporter à la description de ces instruments pour voir que les défectuosités que peut présenter leur fonctionnement sont indépendantes des arrondis des touches et auraient pour effet de modifier la valeur réelle de $\alpha$ d'une même quantité $f(p)$ quel que soit R.

On aurait alors $\alpha = Kp^{\gamma} + f(p)$; mais en retranchant les valeurs de $\alpha$ qui correspondent à un même $p$ dans le cas de deux arrondis notablement différents ($R = 5^{mm}$ et $R = 150^{mm}$ par exemple), on éliminerait $f(p)$ et la courbe obtenue rentrerait dans le type (8).

Les résultats de cette seconde vérification sont venus confirmer nos premières conclusions; d'ailleurs, d'autres expériences sur le verre et différents corps pour lesquels on a pu utiliser l'observation directe des anneaux de Newton ont également donné des valeurs de $\gamma$ inférieures à $\frac{2}{3}$.

Cette divergence entre l'expérience et la théorie est d'autant plus singulière que la loi dont il s'agit paraît être beaucoup mieux vérifiée lorsque les rayons de courbure sont faibles, c'est-à-dire lorsque la déformation relative $\frac{\alpha}{R}$ est grande. Les efforts subis par la matière sont alors considérables, comme nous l'avons vu, et l'on se trouve vraisemblablement assez loin des conditions fondamentales de petitesse qui servent de base à la théorie de l'élasticité. *A priori* la formule de Hertz devrait être, au contraire, beaucoup plus exacte quand $\frac{\alpha}{R}$ est très faible; ceci n'ayant pas lieu, il est probable que dans ce dernier cas l'influence d'une cause inconnue, dont l'analyse n'a pas tenu compte, devient sensible et produit les effets observés.

Dans cette idée, il était naturel de penser au frottement

mutuel des surfaces en contact et déformées par la pression. Hertz suppose les corps parfaitement polis et glissants ; il est évident qu'on ne pouvait les rendre tels, mais un graissage convenable était susceptible d'atténuer les frottements et de modifier les résultats précédemment obtenus. A plusieurs reprises on a lubrifié avec de l'huile fine les corps en expérience, mais les cycles obtenus dans ces conditions ont toujours été superposables aux autres.

Il était intéressant, par la même occasion, de se rendre compte de l'épaisseur que peut avoir la couche d'huile comprimée entre les deux touches. Dans ce but on a fait usage de l'appareil à trépied ; les touches étant en contact sous une faible pression, on repérait la position des franges, et après avoir soulevé très doucement l'anneau A en se servant du treuil R, on introduisait une goutte d'huile sous chacune des touches. En redescendant A avec précaution on a pu, dans la plupart des cas, constater que pour des valeurs de $p$ supérieures à $100^{gr}$ l'épaisseur de la couche était si faible qu'il n'en résultait pas pour les franges un déplacement appréciable.

Si ces derniers essais n'ont pas conduit à l'explication cherchée, ils ont toutefois montré que pratiquement on peut, sans crainte d'augmenter leur longueur, huiler les extrémités des règles étalons à bouts ; mais cette opération présente de sérieux inconvénients toutes les fois que le mode d'emploi de ces règles fait intervenir le frottement de leurs extrémités sur les surfaces qu'elles touchent (¹).

---

(¹) C'est ce qui a lieu en particulier quand on cherche à vérifier l'équidistance de deux plans parallèles. Le procédé couramment employé dans les ateliers consiste, comme on le sait, à promener entre les deux surfaces une broche de longueur constante dont les extrémités prennent très légèrement appui sur chacun des plans. Les inégalités d'écartement sont indiquées par le plus ou moins de résistance qu'il est nécessaire de vaincre pour déplacer la broche. Cette résistance est en

L'impossibilité d'appliquer la loi de Hertz nous a conduit à rechercher si les formules susceptibles de donner $\alpha$ ne présentaient pas nécessairement quelques caractères généraux utilisables pour relier entre eux les résultats d'expérience.

Admettons que $a$ dépende seulement des quantités $p$, $R_1$, $R_2$ et d'un certain nombre de constantes mécaniques $E_1$, $M_1$, $N_1$,... $E_2$, $M_2$, $N_2$,... destinées à caractériser les matériaux constituants : les lettres M, N... désignant des quantités analogues aux coefficients d'élasticité, telles que limite élastique, charge de rupture, etc., rapportées à l'unité de section, c'est-à-dire ayant pour dimensions $[FL^{-2}]$.

Dans ces conditions de simples considérations d'homogénéité montrent que toute relation

$$\varphi(a, p, R_1, R_2, E_1, M_1, N_1, \ldots, E_2, M_2, N_2, \ldots) = 0$$

entre ces quantités, peut se mettre sous la forme :

$$f\left[\frac{\alpha}{R_1}, \frac{\alpha}{R_2}, \frac{E}{p}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)^2, \frac{M_1}{E_1}, \ldots, \frac{p}{E_2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)^2, \frac{M_2}{E_2}, \ldots\right] = 0.$$

Donc, si dans une série d'expériences nous mettons toujours les mêmes métaux en contact (c'est-à-dire E,

---

raison directe de la pression exercée sur les extrémités de la règle et du coefficient de frottement du métal.

Dans le cas de l'acier poli et graissé, l'influence de ce dernier facteur est assez atténuée pour qu'il soit possible de déplacer avec une très grande facilité, entre les deux plans, une broche qui refuse d'y pénétrer dès qu'elle est convenablement essuyée. Cette expérience paradoxale, qui semble démontrer l'augmentation des dimensions d'un corps quand on le débarrasse de la couche d'huile qui le recouvre, réussit encore mieux lorsqu'on essaye de faire passer à travers une bague parfaitement travaillée un cylindre dont la section est très sensiblement égale à l'évidement qu'elle présente.

M, N, ... constants), bien que la fonction $f$ contienne en
quatre variables, $\alpha$, $p$, $R_1$, $R_2$, il sera néanmoins possi
de grouper les résultats obtenus sur une même surf
en prenant pour coordonnées

$$x = \frac{\alpha}{R_1},$$

$$y = \frac{\alpha}{R_2},$$

$$z = p\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2.$$

La représentation d'une telle surface peut d'aille
comme on le sait, s'obtenir pratiquement par la constr
tion d'un diagramme unique à courbes de niveau.

Dans le cas où l'un des corps est sphérique et l'au
plan, ou quand tous deux sont sphériques de même ray
on a :

$$\frac{\alpha}{R} = \psi\left(\frac{p}{R^2}\right).$$

Donc, en multipliant par $\frac{R''}{R'}$ les ordonnées $\alpha$ et
$\left(\frac{R''}{R'}\right)^2$ les abscisses $p$ de la courbe $\varphi_{R'}(\alpha, p) = 0$ trou
dans le cas du rayon $R'$, on doit en déduire une cou
susceptible de coïncider avec celle que l'expérience don
pour le rayon $R''$.

Cette conclusion théorique a toujours été vérifiée d'u
façon satisfaisante même dans le cas où les résultats dif
raient notablement de ceux fournis par la formule
Hertz.

La confirmation expérimentale de ce fait a permis d'u
liser la transformation ci-dessus pour guider l'extrapo
tion qui, dans chaque cas particulier, a servi à détermin
les valeurs absolues de $\alpha$.

Cette opération revient à trouver le point de contact avec l'axe $p = 0$ des différentes courbes $\varphi(\alpha + \mathrm{K}p) = 0$, qui résument les résultats obtenus (voir *fig.* 7). Supposons que par un procédé quelconque on ait déterminé ce point aussi bien que possible dans le cas du plus grand rayon de courbure R'; en transformant la courbe $\varphi_{\mathrm{R'}} = 0$, comme il vient d'être dit, et en la superposant à la partie connue de la courbe expérimentale $\varphi_{\mathrm{R''}} = 0$, on détermine le sommet de cette dernière avec une erreur réduite dans le rapport de $\frac{\mathrm{R''}}{\mathrm{R'}}$.

Si ces superpositions pouvaient se faire avec une rigueur mathématique, la détermination des valeurs absolues de $\alpha$ serait d'autant plus précise que R″ serait plus petit. Bien qu'il n'en soit pas ainsi, cette manière d'opérer n'en est pas moins utile et nous en avons fait usage pour déterminer les valeurs absolues qui figurent dans les Tableaux annexés à ce travail.

D'après Hertz, $\alpha$ doit rester constant lorsque, sans changer la forme des corps, on intervertit l'ordre des matériaux constituants. Cette propriété est assez bien vérifiée par l'expérience, comme on peut s'en rendre compte en consultant le Tableau ci-après, où se trouvent indiqués en particulier les résultats qui ont présenté les plus grandes divergences.

L'écart maximum ne dépasse pas $0^{\mu},08$. On peut également remarquer *que $\alpha$ est systématiquement plus fort lorsque c'est le corps le plus dur qui a le plus petit rayon de courbure*. Toutefois comme ces écarts sont faibles, on peut considérer la propriété en question comme pratiquement exacte lorsque $p$ n'a pas une valeur exagérée. Dans ces conditions, la relation (9) doit donner la même valeur pour $\alpha$ lorsqu'on y permute les indices 1 et 2 des paramètres E, M, N, ....

TABLEAU IV.

*Comparaison entre les valeurs de α obtenues lorsque l'on intervertit la nature des matériaux constituant les corps en contact. Cas d'une surface sphérique pressée contre un plan.*

*L'indice* 1 *se rapporte à l'acier* 1 ($E_1 = 19500$, $G_1 = 7200$)
*et l'indice* 2 *au bronze* 2 ($E_2 = 8000$, $G_2 = 3100$).

| Charges $p$ en kilogr. | Rapprochements exprimés en microns pour diverses valeurs de $R_1$ et $R_2$. | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $R_1=5$, $R_2=\infty$. | $R_1=\infty$. $R_2=5$. | Valeur théorique commune. | $R_1=10$. $R_2=\infty$. | $R_1=\infty$. $R_2=10$. | Valeur théorique commune. | $R_1=20$. $R_2=\infty$. | $R_1=\infty$. $R_2=20$. | Valeur théorique commune. | $R_1=150$. $R_2=\infty$. | $R_1=\infty$. $R_2=150$. | Valeur théorique commune. |
| kgr 0,100.. | **0,27** | **0,26** | 0,31 | **0,24** | **0,24** | 0,24 | **0,21** | **0,21** | 0,19 | **0,16** | **0,16** | 0,10 |
| 0,200.. | **0,42** | **0,39** | 0,49 | **0,36** | **0,35** | 0,39 | **0,33** | **0,31** | 0,31 | **0,21** | **0,21** | 0,16 |
| 0,500.. | **0,73** | **0,68** | 0,89 | **0,61** | **0,59** | 0,71 | **0,56** | **0,50** | 0,56 | **0,33** | **0,32** | 0,29 |
| 1,000.. | **1,11** | **1,04** | 1,42 | **0,95** | **0,90** | 1,13 | **0,84** | **0,75** | 0,89 | **0,49** | **0,48** | 0,46 |
| 1,500.. | " | " | " | " | " | " | **1,07** | **0,98** | 1,17 | **0,62** | **0,61** | 0,60 |
| 2,000.. | " | " | " | " | " | " | **1,27** | **1,19** | 1,42 | **0,74** | **0,73** | 0,73 |
| 3,000.. | " | " | " | " | " | " | " | " | " | **0,95** | **0,93** | 0,95 |

La valeur de $\alpha$ ne dépendant pas de la position des deux corps, il est évident que l'on peut dans (9) permuter ces indices sur toutes les lettres simultanément. Cette remarque rapprochée du fait précédent permet de conclure que, si on laisse E, M, N, ... invariables, $\alpha$ ne doit pas sensiblement changer par permutation de $R_1$ et $R_2$.

Les expériences réalisées avec l'appareil à levier confirment cette prévision et montrent de plus que le rapprochement dépend, à très peu près, uniquement de la valeur de l'expression $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ comme cela devait avoir lieu d'après Hertz.

L'examen du Tableau V permet de se rendre compte de l'ordre de grandeur des divergences observées; elles sont extrêmement faibles et peuvent s'expliquer soit par de légères erreurs commises dans l'évaluation des arrondis, soit par l'effet de l'hétérogénéité du métal qui ne peut évidemment pas être considéré comme identique dans toute la longueur de la barre d'où sont extraites les touches employées.

La vérification de cette propriété présente un grand intérêt, car elle démontre expérimentalement la possibilité de mettre l'expression (9) sous la forme

$$(10)\quad \left\{ \begin{aligned} &\alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \\ &\quad = F\left[\frac{p}{E_1}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2, \frac{M_1}{E_1}, \ldots, \frac{p}{E_2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2, \frac{M_2}{E_2}, \ldots\right], \end{aligned} \right.$$

et de substituer à la surface dont il a été question plus haut une simple courbe représentative en prenant pour coordonnées

$$\alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

## Tableau V.

*Comparaison entre les valeurs de α obtenues quand on fait varier* $R_1$ *et* $R_2$ *en laissant* $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ *constant.*

(*Les nombres inscrits en* caractère gras *sont extraits des Tableaux* II, III *et* IV.)

Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à chacun des corps en contact.

| Charges $p$ en kilogr. | Rapprochements exprimés en microns pour diverses valeurs de $R_1$ et $R_2$. | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Acier contre acier. | | | | | | Bronze | | | | | |
| | | | | | | | contre bronze. | | | | contre acier. | |
| | $R_1=10$. $R_2=10$. | $R_1=5$. $R_2=\infty$. | $R_1=30$. $R_2=60$. | $R_1=20$. $R_2=\infty$. | $R_1=60$. $R_2=60$. | $R_1=30$. $R_2=\infty$. | $R_1=20$. $R_2=20$. | $R_1=10$. $R_2=\infty$. | $R_1=80$. $R_2=80$. | $R_1=40$. $R_2=\infty$. | $R_1=20$. $R_2=20$. | $R_1=10$ (¹). $R_2=\infty$. |
| kgr 0,100.. | 0,24 | **0,25** | 0,18 | **0,19** | 0,17 | **0,18** | 0,27 | **0,29** | 0,20 | **0,23** | 0,23 | **0,24** |
| 0,500.. | 0,65 | **0,65** | 0,49 | **0,48** | 0,43 | **0,44** | 0,73 | **0,71** | 0,51 | **0,54** | 0,59 | **0,60** |
| 1,000.. | 1,02 | **1,02** | 0,75 | **0,73** | 0,68 | **0,67** | 1,13 | **1,11** | 0,78 | **0,82** | 0,90 | **0,92** |
| 1,500.. | 1,33 | **1,32** | 0,96 | **0,94** | 0,85 | **0,85** | 1,43 | **1,44** | 1,01 | **1,05** | 1,18 | " |
| 2,000.. | 1,61* | **1,60*** | 1,15 | **1,12** | 1,01 | **1,01** | " | **1,79** | 1,22 | **1,25** | " | " |
| 2,500.. | 1,85* | **1,85*** | 1,33* | **1,29*** | 1,17 | **1,16** | " | " | 1,41 | **1,43** | " | " |
| 3,000.. | 2,09* | **2,06*** | 1,49* | **1,46*** | 1,31* | **1,29*** | " | " | 1,59 | **1,60** | " | " |

(¹) Dans cette colonne on a inscrit la moyenne des résultats indiqués au Tableau IV (colonnes 4 et 5).

et

$$p\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)^2.$$

Pour compléter cette étude il y aurait lieu de rechercher l'influence de l'élasticité des matériaux sur la valeur de $\alpha$; mais, en l'absence de toute formule présentant quelque garantie d'exactitude, il est presque impossible d'aborder cette dernière partie de la question.

Si l'on se borne à examiner ce qui se passe, dans le cas de l'acier et du bronze, lorsque la loi de l'exposant $\frac{2}{3}$ est sensiblement vérifiée, c'est-à-dire lorsque les rayons de courbure sont faibles relativement aux pressions supportées, on constate que pour le premier de ces métaux l'accord avec la théorie est presque parfait, tandis que le second donne lieu à des divergences considérables.

Il faudrait supposer au bronze employé un coefficient E au moins égal à 11 000$^{kg}$ par millimètre carré pour rétablir la concordance entre le calcul et l'expérience.

En adoptant ce nombre on obtient également des résultats convenables dans le cas du contact bronze contre acier; il était donc naturel de penser à un effet d'écrouissage, mais des essais spéciaux nous ont montré qu'il n'en était rien et que le travail des touches était incapable de produire des divergences aussi considérables.

Pour élucider le rôle que joue la constitution individuelle des corps en contact, il serait évidemment nécessaire d'opérer sur un très grand nombre de matériaux différents. Mais l'exécution d'un travail aussi considérable nous a paru prématurée, étant données les difficultés sans nombre qu'ont eu à surmonter les physiciens contemporains qui ont étudié dans les cas les plus simples les propriétés élastiques de la matière. Nous avons toutefois exécuté quelques essais sur des substances diverses autres

que l'acier; mais ces recherches, en quelque sorte supplémentaires, avaient surtout pour but d'examiner si les autres formules de Hertz s'accordaient mieux avec les faits.

Sans revenir sur le mode opératoire que nous avons indiqué au Chapitre II, nous allons d'abord dire un mot des résultats obtenus avec des corps gélatineux; ce cas présente, comme nous l'avons dit, l'avantage de se prêter à la mesure directe de tous les éléments envisagés par la théorie.

La gelée employée avait, à très peu près, la constitution de la pâte à chromographe [1]; son coefficient E, déduit de quelques expériences de compression exécutées sur un cube de $60^{mm}$ de côté, pouvait être considéré comme égal à $0^{kgr},0025$ par millimètre carré. Étant donnée la difficulté d'évaluer G par des mesures directes, nous avons admis $G = \frac{2}{5}E$, c'est-à-dire $\eta = \frac{1}{4}$, $\vartheta = \frac{15}{4E}$.

Le Tableau VI, qui se rapporte au cas de deux sphères ayant respectivement $42^{mm}$ et $110^{mm}$ de rayon, donne une idée des résultats de ces essais; nous y avons indiqué, en plus des quantités $\alpha$ et $a$, les valeurs du rayon R′ de la sphère de pression et du rapport $\frac{a^2}{\alpha}$. D'après les formules (3)

---

(1)

| | |
|---|---|
| Gélatine | 10 |
| Glycérine | 80 |
| Eau | 10 |
| Total | 100 |

Pour empêcher les surfaces de coller on les enduisait d'une légère couche de talc.

et (6), ces deux dernières quantités devraient être constantes.

TABLEAU VI.

*ésultats obtenus avec deux corps sphériques en gelée de rayons*
$R_1 = 42^{mm}$ et $R_2 = 110^{mm}$ ($E = 0^{kgr},0025$ par millimètre carré).
$\left(\alpha,\ a,\ \frac{a^2}{\alpha}\right.$ et R' sont exprimés en millimètres.$\left.\right)$

| es $p$ | α en millimètres. | | | | $\frac{a^2}{\alpha} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$. | | $R' = \frac{2 R_1 R_2}{R_2 - R_1}$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| gr. | Exp. | Calcul. | Exp. | Calcul. | Exp. | Théorie. | Exp. | Théorie. |
| 50.. | 2,9 | 2,8 | 9,5 | 9,5 | 31,0 | Valeur const. = 30,5 | // | Valeur const. = 136 |
| 00.. | 4,5 | 4,5 | 12,5 | 12,0 | 34,8 | | 101 | |
| 00.. | 7,2 | 7,2 | 16,5 | 15,1 | 37,6 | | 110 | |
| 00.. | 9,4 | 9,4 | 19,0 | 17,3 | 38,0 | | 116 | |
| 00.. | 12,8 | 13,3 | 22,0 | 20,5 | 37,7 | | 127 | |
| 00.. | 15,3 | 16,6 | 24,0 | 22,9 | 37,6 | | 134 | |
| | $\gamma = \frac{192}{300}$ | $\frac{2}{3}$ | $\gamma' = \frac{97}{300}$ | $\frac{1}{3}$ | | | | |

Il y a lieu de remarquer que, dans le cas actuel, $\alpha$ et $a$ varient sensiblement comme les puissances $\frac{2}{3}$ et $\frac{1}{3}$ de $p$ $\left(\gamma = \frac{192}{300},\ \gamma' = \frac{97}{300}\right)$. Les déformations étant d'ailleurs assez considérables, ce fait vient confirmer ce que nous avons déjà signalé précédemment pour le bronze et l'acier.

Étant donnée la nature toute spéciale de la matière employée, il est évident que les divergences observées ne peuvent pas servir d'argument bien sérieux contre la théorie.

Toutefois, ces essais n'ont pas été inutiles, car ils nous ont permis de nous rendre compte de l'ordre de grandeur des déformations dans le voisinage de la région de contact

avant d'appliquer à nos recherches l'observation directe des anneaux de Newton, dont nous allons maintenant nous occuper.

Nous avons employé ce dernier procédé dans le cas du contact de surfaces sphériques en verre contre des plans préparés avec divers matériaux. Les photographies obtenues comme il a été dit au Chapitre précédent permettent de construire, pour chaque valeur de $p$, une courbe représentative ayant pour abscisses les diamètres $\delta$ des anneaux et pour ordonnées leur numéro d'ordre.

Une série complète d'expériences peut être ainsi résumée par un graphique. Si, considérant deux courbes consécutives $(p_1)$ et $(p_2)$, on évalue la différence des ordonnées qui correspondent à la même valeur de $\delta$, on obtient une quantité proportionnelle à la variation que subit $\alpha$ quand on passe de $(p_1)$ à $(p_2)$. Mais cela n'est vrai que si les déformations des surfaces sont négligeables dans la région considérée. Les indications fournies par les expériences antérieures nous permettaient de nous placer avec certitude dans ces conditions; il convenait d'ailleurs de ne s'écarter du centre que de la quantité juste nécessaire, car avec les anneaux d'ordre élevé il y avait lieu de craindre une autre cause d'erreur due à l'obliquité des rayons interférents.

Connaissant la valeur de la longueur d'onde utilisée, il devenait facile d'évaluer les variations de $\alpha$.

En ce qui concerne le diamètre $a$ du cercle de contact, nous l'avons déduit du diamètre de la tache centrale en supposant, dans chaque cas particulier, que la différence entre ces deux quantités était constante.

Les résultats obtenus par cette méthode ont confirmé ce que nous avions observé pour l'acier et le bronze relativement à la loi de l'exposant $\frac{2}{3}$.

De même le diamètre $a$ ne varie pas exactement comme la puissance $\frac{1}{3}$ de $p$ [*voir* formule (4)].

Dans le Tableau ci-après, que nous donnons à titre d'exemple, nous avons indiqué la valeur de l'exposant $\gamma'$ déterminé dans chaque cas comme il a été expliqué pour $\gamma$, c'est-à-dire de manière que l'expression $a = kp^{\gamma}$ représente aussi bien que possible le résultat des essais correspondants.

Nous avons également calculé le rapport $\frac{a^2}{\alpha}$, qui est évidemment très intéressant à considérer, puisqu'il devrait être théoriquement constant et indépendant de la nature des corps. Les différences observées sont trop élevées pour qu'il soit possible de les attribuer à des erreurs d'expérience. D'ailleurs, ces écarts vont en diminuant à mesure que $p$ augmente, et l'on voit que dans ce cas encore la théorie semble d'autant mieux vérifiée que les déformations sont plus grandes.

En ce qui concerne l'influence de l'élasticité, il y a lieu de remarquer que, pour une même valeur de $p$, les $\alpha$ se classent dans l'ordre des coefficients d'élasticité des matériaux correspondants. Il serait peut-être possible de tirer, dans certains cas, parti de ce fait pour obtenir par comparaison des indications sur le coefficient d'élasticité des substances rares dont les fragments sont trop petits pour permettre l'emploi de méthodes plus précises.

TABLEAU VII.

*Résultats obtenus avec une surface sphérique en verre* ($R = 66^{mm}$) *mise en contact avec des plans respectivement en verre, quartz, acier et argent.*

| Charges $p$ en kilogr. | Verre. $\alpha$. | Verre. $a$. | Verre. $\frac{a^2}{\alpha}$ en mm. | Quartz. $\alpha$. | Quartz. $a$. | Quartz. $\frac{a^2}{\alpha}$ en mm. | Acier. $\alpha$. | Acier. $a$. | Acier. $\frac{a^2}{\alpha}$ en mm. | Argent. $\alpha$. | Argent. $a$. | Argent. $\frac{a^2}{\alpha}$ en mm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kgr 0,500. | 0,47 | 140 | 42 | 0,43 | 138 | 44 | 0,33 | 122 | 45 | 0,46 | 146 | 46 |
| 1,000. | 0,71 | 181 | 46 | 0,66 | 179 | 48 | 0,51 | 154 | 47 | 0,70 | 185 | 49 |
| 1,500. | 0,92 | 212 | 49 | 0,85 | 208 | 51 | 0,65 | 178 | 49 | 0,89 | 215 | 52 |
| 2,000. | 1,09 | 242 | 54 | 1,01 | 235 | 55 | 0,79 | 205 | 53 | 1,06 | 238 | 54 |
| 3,500. | 1,53 | 314 | 64,5 | 1,41 | 302 | 65 | 1,15 | 250 | 55 | // | // | // |
| | $\gamma = \frac{182}{300}$ | $\gamma' = \frac{122}{300}$ | | $\gamma = \frac{180}{300}$ | $\gamma' = \frac{120}{300}$ | | $\gamma = \frac{189}{300}$ | $\gamma' = \frac{110}{300}$ | | $\gamma = \frac{179}{300}$ | $\gamma' = \frac{107}{300}$ | |

$\alpha$ et $a$ sont exprimés en microns. Le rapport $\frac{a^2}{\alpha}$ devrait théoriquement être constant et égal à $66^{mm}$.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Les diverses expériences que nous venons de décrire tendent toutes à prouver que les formules de Hertz ne représentent qu'imparfaitement les phénomènes réels.

En particulier, le rapprochement $\alpha$ de deux corps pressés l'un contre l'autre par une force $p$ ne varie, comme la puissance $\frac{2}{3}$ de cette pression, que si l'on a affaire à des déformations relativement considérables des corps.

Les divergences s'accentuent lorsque les déformations sont faibles. Ce fait est d'autant plus singulier que ce dernier cas paraît être le seul pour lequel on puisse considérer comme réalisées les conditions de petitesse qui servent de base à la théorie.

D'après quelques expériences spéciales, le frottement mutuel de deux corps déformés paraît insuffisant pour fournir l'explication de cette singularité inattendue. D'ailleurs, lorsque la loi de l'exposant $\frac{2}{3}$ se trouve vérifiée, l'application de la formule

$$(5) \qquad \alpha = \frac{1}{4}\sqrt[3]{\frac{9}{4}p^2(\vartheta_1+\vartheta_2)^2\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)}$$

peut néammoins conduire à des résultats inexacts si l'on y introduit les valeurs des coefficients E et G, déterminés par des essais de précision (flexion et torsion) exécutés sur les matériaux qui ont servi à fabriquer les corps (cas du bronze).

Il ne nous à pas été possible de découvrir la nature de la relation qui lie $\alpha$ aux divers paramètres dont peut dépendre cette quantité; toutefois nous avons vérifié qu'une

relation de la forme

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} &\alpha\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \\ &\quad = F\left[\frac{p}{E_1}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)^2, \frac{M_1}{E_1}, \ldots, \frac{p}{E_2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)^2, \frac{M_2}{E_2}, \ldots\right]\end{aligned}\right.$$

s'accorde bien avec les faits.

L'indétermination actuelle de la fonction F provient de l'impossibilité où l'on est d'exécuter un nombre suffisant d'essais pour élucider l'influence des propriétés élastiques des corps. Pour combler cette lacune on sera vraisemblablement obligé de recourir à des inductions théoriques dont on vérifiera ultérieurement le bien fondé sur quelques cas particuliers, comme nous l'avons fait pour la théorie de Hertz.

Pratiquement le fait essentiel consiste dans la possibilité de construire, pour chaque couple de substances, une courbe unique représentant l'équation (10).

Pour cela il suffira de faire quelques mesures avec un instrument analogue à l'appareil à trépied dont nous avons fait usage [1].

La courbe expérimentale construite en prenant pour coordonnées $\alpha\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ et $p\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)^2$ permettra d'effectuer dans chaque cas particulier les corrections métrologiques correspondantes, pourvu que la pression exercée sur les arrondis soit connue.

---

[1] Cet appareil serait d'ailleurs facile à modifier de manière à permettre d'expérimenter directement sur les broches étalons elles-mêmes.




# MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE DU SUCRE. SA VARIATION AVEC LA TEMPÉRATURE ET LA LONGUEUR D'ONDE ;

PAR M. H. PELLAT.

---

Le Travail que je vais exposer a été entrepris sur la demande de la *Commission pour l'unification des méthodes d'analyse des alcools et des sucres* du Ministère des Finances.

Le programme qui m'avait été tracé par la Commission était le suivant :

1° Déterminer la valeur de la *prise d'essai*, définie comme la masse de sucre pur que doivent contenir $100^{cc}$ d'une dissolution à 20° pour qu'une colonne de $20^{cm}$, à cette température, fasse tourner le plan de polarisation de la raie D du sodium de 21°,67 ;

2° Déterminer la variation du pouvoir rotatoire du sucre avec la température pour des solutions de concentration normale et pour la raie D du sodium ;

3° Déterminer la variation du pouvoir rotatoire de la solution normale de sucre avec la longueur d'onde de la lumière employée.

Pour répondre à ce triple programme, et spécialement à sa troisième partie, il fallait un appareil nouveau et même une méthode nouvelle. Je commencerai par exposer la méthode et par donner la description de l'appareil que j'ai proposés à la Commission et qui ont été adoptés par elle.

### MÉTHODE ET APPAREIL.

On ne pouvait songer, pour déterminer la rotation du plan de polarisation dans les différentes couleurs par une

solution de sucre, à employer la méthode qui consiste à recevoir les rayons qui sortent du polarimètre dans un spectroscope et à pointer la bande sombre. Cette méthode donne d'excellents résultats dans le cas du quartz, à cause de la grandeur de la rotation et de l'étroitesse de la bande obscure, qui en est une conséquence; mais elle aurait donné, dans le cas du sucre, un résultat détestable, par suite de la grande largeur qu'aurait eue la bande sombre.

La méthode, fort simple en principe, que j'ai employée consiste à faire tomber sur le polarimètre à pénombre de Laurent, un peu modifié, comme il sera indiqué plus loin, une lumière monochromatique provenant de la décomposition d'une lumière blanche intense par un spectroscope très dispersif. La détermination se faisait par le procédé bien connu du saccharimètre à pénombre, dont la sensibilité n'a jamais été dépassée, avec une lumière de longueur d'onde bien déterminée, variable à volonté et facile à connaître exactement. Faisons remarquer que, la lumière employée étant plus monochromatique que celle obtenue par les procédés habituels, la précision du pointé en était accrue.

L'appareil (1) a été construit avec une grande habileté et un soin extrême par M. Jobin. Il se compose de deux parties principales, le spectroscope et le polarimètre, que je vais décrire successivement.

*Spectroscope.* — C'est un spectroscope de Thollon, du modèle ordinaire de M. Jobin, sauf les modifications suivantes :

La lunette et le collimateur sont plus longs ($0^m,36$ et $0^m,40$) pour avoir un peu plus de dispersion; suivant la puissance de l'oculaire, les raies $D_1$ et $D_2$ paraissent

(1) Ce bel appareil a figuré dans la vitrine de M. Jobin à l'Exposition de 1900.

distantes de $1^{mm}$ à $3^{mm}$. Dans le plan focal de la lunette se trouvent deux volets, dont les bords peuvent se rapprocher ou s'écarter au moyen de vis permettant de limiter ainsi une portion plus ou moins étroite du spectre réel, qui se forme dans ce plan. C'est une portion très étroite de ce spectre ainsi limitée qui sert de source éclairante. Dans la plupart de mes expériences, la largeur du spectre que laissait passer la fente formée par les bords des deux volets a été seulement de trois fois la distance des raies $D_1$ et $D_2$; la largeur donnée à la fente du collimateur était du même ordre de grandeur. De cette façon, la lumière qui sortait du spectroscope pouvait être considérée comme rigoureusement monochromatique pour les expériences que j'avais à faire (1). La longueur d'onde de cette lumière était donnée par la longueur d'onde de la raie médiane, avec une précision bien supérieure à celle qui était nécessaire pour ces expériences.

L'oculaire du spectroscope est remplacé par une lentille collimatrice dont le plan focal coïncide avec la fente laissée entre les volets; de cette façon, tous les rayons émis par un point de cette fente sortent de l'appareil parallèlement entre eux. Nous allons voir l'importance de cette disposition.

Le spectroscope, non seulement est monté sur vis

---

(1) Je dois pourtant dire qu'un peu de lumière étrangère provenant de la diffusion sur les faces des lentilles et des prismes passait par l'ouverture des volets. Il n'en résultait aucun inconvénient, à cause de sa faiblesse, quant à la valeur moyenne de la longueur d'onde de la lumière employée, mais il en résultait une diminution de précision dans les pointés : au moment de l'égalité des intensités des deux moitiés du champ, ces deux moitiés n'avaient pas exactement la même coloration. L'inconvénient m'a paru plus sensible quand, au lieu de la lame demi-onde de Laurent, je me servais d'une lame de quartz à deux rotations, comme il sera expliqué plus loin. Cet inconvénient devenait insignifiant après un nettoyage soigné des pièces optiques du spectroscope. La lumière était alors bien plus homogène que celle obtenue par les procédés ordinaires et les pointés bien plus précis.

calantes, mais, en outre, présente un mouvement dans le sens vertical pour l'amener à hauteur voulue, un mouvement horizontal dans le sens de la longueur, nécessaire, comme nous le verrons plus loin, ainsi qu'un mouvement de rotation autour d'un axe vertical, utile pour le réglage.

Dans toutes mes expériences, la source éclairant le spectroscope a été le cratère du charbon positif d'un arc électrique; au moyen des lentilles de la lanterne, l'image du cratère était projetée sur la fente du spectroscope. Une cuve pleine d'eau arrêtait les radiations infra-rouges et diminuait l'échauffement des bords de la fente. On avait ainsi une intensité lumineuse bien suffisante, malgré la faible portion du spectre utilisée.

*Polarimètre.* — Cet instrument se compose d'un nicol polariseur, d'une lame demi-onde, du tube contenant la solution sucrée, d'une lunette astronomique et du nicol analyseur entraînés par un mouvement commun de rotation, enfin d'un cercle gradué donnant les déplacements angulaires. Chacune de ces parties nécessite une description spéciale.

Le nicol polariseur a une position invariable; sa section principale est parallèle à la fente des volets. De cette façon, les rayons émanés des divers points de cette fente, après avoir traversé la lentille collimatrice et le nicol polariseur, ont tous leurs plans de polarisation rigoureusement parallèles, ce qui n'a lieu qu'approximativement dans les autres polarimètres et ce qui évite l'extinction en croix. On augmente encore ainsi la sensibilité du pointé.

La lame demi-onde est, en réalité, remplacée par un système de deux lames demi-ondes laissant entre elles un intervalle, suivant le procédé employé par M. Jobin dans ses polarimètres à pénombre. Une des lames peut tourner légèrement dans son plan au moyen d'une vis à pas très fin pour pouvoir régler son axe en parallélisme exact avec

celui de l'autre lame. L'ensemble peut prendre, par rapport à la section principale du nicol polariseur, l'orientation qui donne la sensibilité maximum.

Pour les pointés de précision ordinaire, le procédé de M. Jobin est certainement avantageux : le contraste des teintes de la partie vide et des lames qui l'encadrent permet de mieux apprécier une légère différence. Mais, pour les recherches extrêmement précises, quel que soit le soin avec lequel on règle le parallélisme des axes des deux lames, l'œil n'arrive jamais à être satisfait de l'homogénéité de teinte de la totalité du champ ; on s'attache alors à donner la même teinte à l'espace vide et à une des lames, de façon que la seconde lame devient inutile.

Une lame de quartz parallèle à l'axe n'est demi-onde que pour une seule couleur du spectre, le jaune de la raie D, par exemple. Pour les autres couleurs, la lumière qui sort de la lame est polarisée elliptiquement. Il n'en résulte pas d'erreur, mais la sensibilité du pointé devient de moins en moins grande à mesure que l'ellipse s'écarte plus d'une droite.

Comme, pour remplir la troisième partie du programme, j'avais à opérer dans diverses couleurs, j'ai remplacé le système des lames demi-ondes par un système de plaques de quartz à deux rotations, assez minces pour ne faire tourner le plan de polarisation que d'un très petit angle correspondant au maximum de sensibilité. Ce dispositif a été imaginé et m'a été fourni par M. Werlein. La plaque qu'il m'a remise est divisée en quatre quadrants, deux quadrants opposés étant en quartz droit et les deux autres quadrants étant en quartz gauche. Cette disposition a pour but, comme celle de M. Jobin, de rendre plus sensible, par contraste, l'inégalité des teintes. Malheureusement, pas plus que dans le cas précédent, on n'arrive à avoir une homogénéité de teinte dans tout le champ satisfaisante pour les recherches très précises ; on s'attache alors à

rendre identiques deux quadrants contigus, et les deux autres ne servent à rien.

Le dispositif de M. Werlein est inférieur à celui de M. Laurent sous deux rapports : on ne peut pas modifier, suivant l'intensité de la lumière employée, l'angle des deux plans de polarisation pour les rayons qui sortent du système; en outre, il m'a paru plus sensible à un défaut d'homogénéité de la lumière employée. Mais il présente aussi deux avantages sur le système de M. Laurent : le premier est qu'une rotation accidentelle de la plaque dans son plan entre les deux pointés que l'on veut comparer, comme celle que peuvent produire des inégalités de dilatation par les changements de température, n'a aucune influence sur l'exactitude de la mesure; il n'en est pas de même avec l'autre disposition. C'est ce qui m'a fait adopter aussi la plaque à deux rotations dans mes recherches sur la variation du pouvoir rotatoire du sucre avec la température. Le second avantage, c'est qu'un peu de poussière sur les lames ne modifie pas l'aspect des plages à comparer dans le cas de la plaque à deux rotations, tandis qu'il le modifie dans le cas de la lame demi-onde. Ce dernier avantage, peut-être un peu théorique, est moins important que le premier.

Le tube destiné à contenir la solution sucrée a $1^{m}$ de long. Il est en bronze, doré intérieurement et argenté extérieurement, pour se mettre rapidement en équilibre de température avec le bain qui l'entoure. Il est terminé à ses deux extrémités par des faces rigoureusement perpendiculaires à son axe; sur ces faces s'appuient deux lames de verre épaisses, fixées par un système de ressorts assez doux, qui ne produit aucune déformation des lames, aucune double réfraction accidentelle, par conséquent. Ce dispositif ingénieux est entièrement dû à M. Jobin. Les lames de verre épaisses qui ferment ainsi le tube ont été choisies aussi exemptes de trempe que possible; par le

fait, elles ne présentent pas de double réfraction appréciable ([1]).

Pour éviter les pressions dues aux dilatations, le tube principal porte, perpendiculairement à son milieu, un petit tube d'un décimètre de long environ, qui dépasse le niveau du bain par son extrémité, lorsque le tube est en place. Ce petit tube est fermé par un bouchon métallique à vis percé d'un trou extrêmement fin, permettant bien aux gaz de passer, mais ne permettant à aucune goutte de liquide de pénétrer dans le tube.

Le tube est placé dans une grande cuve ayant $112^{cm}$ de longueur, $28^{cm}$ de largeur et $20^{cm}$ de hauteur, pleine d'eau, destinée à maintenir la température constante au degré voulu. Elle est percée, en face du tube, de deux fenêtres fermées par des plaques de verre non trempées. Cette cuve est contenue dans une seconde cuve un peu plus grande servant d'écran, sur le fond de laquelle elle repose par l'intermédiaire de deux prismes en bois. Deux ouvertures libres sont pratiquées dans la seconde cuve en face des fenêtres de la première, pour livrer passage aux rayons lumineux. L'intervalle laissé entre les deux cuves est rempli de bourre de coton.

Avec ces précautions, la température de l'eau de la cuve ne baissait que très lentement, même quand elle était supérieure de 15° à la température ambiante. On prenait cette température, rendue uniforme par agitation ([2]) et donnée par un thermomètre, pour la température de la

---

([1]) J'ai constaté plusieurs fois qu'on avait le même pointé à travers l'eau de la cuve, le tube étant ôté.

([2]) La cuve centrale contient un agitateur hélicoïdal, analogue à ceux employés au Bureau international des Poids et Mesures pour les caisses à eau des comparateurs. Il était mis en mouvement par un petit moteur électrique. Mais j'ai fini par renoncer à l'employer, parce que j'ai craint que les trépidations ne vinssent à faire bouger un peu quelques pièces optiques du polarimètre. L'agitation de l'eau de la cuve avec une plaque de bois était, du reste, plus efficace.

solution sucrée contenue dans le tube, quand celui-ci était resté assez longtemps dans la cuve pour s'être mis en équilibre de température. On était averti qu'il en était ainsi par la netteté de l'image de la plaque à deux rotations regardée par la lunette à travers la longue colonne de sucre : tant qu'il existait des inégalités de température dans la liqueur sucrée, les images étaient troubles, par suite de l'inégalité des indices. Bien entendu, on attendait assez longtemps encore après que l'image était devenue parfaitement nette pour être plus sûr de l'égalité de température.

Le système des deux cuves, qui est très pesant, repose sur un socle en fonte supporté par quatre pieds munis de vis calantes. Il est ainsi complètement indépendant du reste du polarimètre.

Le cercle gradué, qui indique l'angle de rotation, est divisé en quarts de degré; deux verniers opposés, au $\frac{1}{25}$, donnent directement le centième de degré. Des loupes, des écrans de verre dépoli et de minuscules lampes à incandescence, entraînés avec les verniers, facilitent les lectures.

Le nicol polariseur, les lames demi-ondes ou la plaque à deux rotations, le système analyseur forment trois pièces qui sont séparément supportées par une longue et forte règle de fer placée de champ, passant sous les cuves. Ces trois pièces sont fixées sur la règle par des vis de pression qui permettent de les déplacer. La règle est portée par un fort trépied à trois vis calantes, et peut pivoter dans un plan horizontal, pour le réglage. Celui-ci étant effectué, une puissante vis l'immobilise.

Tout l'appareil que je viens de décrire était placé, sauf la lanterne éclairante, sur une table de marbre scellée dans le mur de mon laboratoire à la Sorbonne. Cette table a $2^m,85$ de long, et l'appareil en occupait toute la longueur.

Grâce aux dispositions que je viens d'exposer, le ré-

glage de cet appareil ne présente pas de difficultés notables. Pendant les expériences, l'extrémité du spectroscope pénétrait dans le tube portant le nicol polariseur : les deux appareils n'en faisaient plus qu'un.

Avant chaque détermination, je disposais le spectroscope de façon à donner la radiation de longueur d'onde voulue. Après chaque détermination je m'assurais qu'elle n'avait pas varié. Je dirai tout de suite que jamais je n'ai observé de variation, sauf dans des cas très rares; et encore cette variation était-elle alors trop faible pour qu'il valût la peine d'en tenir compte.

Pour faire ces opérations sans dérégler l'appareil, je déplaçais longitudinalement le spectroscope, en manœuvrant une vis à crémaillère de façon à sortir et à écarter l'extrémité de celui-ci du tube portant le nicol. J'introduisais alors dans cet intervalle une lunette astronomique à axe horizontal et perpendiculaire à la direction générale de l'appareil; son objectif était recouvert par un prisme à réflexion totale, tourné de manière que les rayons sortant de la lentille collimatrice qui termine le spectroscope pénétrassent dans cette lunette. Celle-ci, bien entendu, était réglée pour l'infini. En rétrécissant un peu la fente d'admission du spectroscope, on voyait alors dans la lunette les raies spectrales, ainsi que les bords des volets qui limitaient la portion du spectre utilisé.

Pour les deux premières parties de mes expériences, où j'employais la lumière de la raie D, le réglage se faisait de la façon suivante : les charbons produisant l'arc contenaient assez de sodium pour qu'on vît dans le spectre deux fines raies noires correspondant à $D_1$ et à $D_2$; en touchant à la vis qui, dans le spectroscope Thollon, actionne les prismes, on amenait très aisément le milieu de l'intervalle des deux raies D (qui paraissaient distantes d'environ $3^{mm}$) à coïncider avec le milieu de la fente

solution sucrée contenue dans le tube, quand celui-ci était resté assez longtemps dans la cuve pour s'être mis en équilibre de température. On était averti qu'il en était ainsi par la netteté de l'image de la plaque à deux rotations regardée par la lunette à travers la longue colonne de sucre : tant qu'il existait des inégalités de température dans la liqueur sucrée, les images étaient troubles, par suite de l'inégalité des indices. Bien entendu, on attendait assez longtemps encore après que l'image était devenue parfaitement nette pour être plus sûr de l'égalité de température.

Le système des deux cuves, qui est très pesant, repose sur un socle en fonte supporté par quatre pieds munis de vis calantes. Il est ainsi complètement indépendant du reste du polarimètre.

Le cercle gradué, qui indique l'angle de rotation, est divisé en quarts de degré; deux verniers opposés, au $\frac{1}{25}$, donnent directement le centième de degré. Des loupes, des écrans de verre dépoli et de minuscules lampes à incandescence, entraînés avec les verniers, facilitent les lectures.

Le nicol polariseur, les lames demi-ondes ou la plaque à deux rotations, le système analyseur forment trois pièces qui sont séparément supportées par une longue et forte règle de fer placée de champ, passant sous les cuves. Ces trois pièces sont fixées sur la règle par des vis de pression qui permettent de les déplacer. La règle est portée par un fort trépied à trois vis calantes, et peut pivoter dans un plan horizontal, pour le réglage. Celui-ci étant effectué, une puissante vis l'immobilise.

Tout l'appareil que je viens de décrire était placé, sauf la lanterne éclairante, sur une table de marbre scellée dans le mur de mon laboratoire à la Sorbonne. Cette table a $2^m,85$ de long, et l'appareil en occupait toute la longueur.

Grâce aux dispositions que je viens d'exposer, le ré-

glage de cet appareil ne présente pas de difficultés notables. Pendant les expériences, l'extrémité du spectroscope pénétrait dans le tube portant le nicol polariseur : les deux appareils n'en faisaient plus qu'un.

Avant chaque détermination, je disposais le spectroscope de façon à donner la radiation de longueur d'onde voulue. Après chaque détermination je m'assurais qu'elle n'avait pas varié. Je dirai tout de suite que jamais je n'ai observé de variation, sauf dans des cas très rares; et encore cette variation était-elle alors trop faible pour qu'il valût la peine d'en tenir compte.

Pour faire ces opérations sans dérégler l'appareil, je déplaçais longitudinalement le spectroscope, en manœuvrant une vis à crémaillère de façon à sortir et à écarter l'extrémité de celui-ci du tube portant le nicol. J'introduisais alors dans cet intervalle une lunette astronomique à axe horizontal et perpendiculaire à la direction générale de l'appareil; son objectif était recouvert par un prisme à réflexion totale, tourné de manière que les rayons sortant de la lentille collimatrice qui termine le spectroscope pénétrassent dans cette lunette. Celle-ci, bien entendu, était réglée pour l'infini. En rétrécissant un peu la fente d'admission du spectroscope, on voyait alors dans la lunette les raies spectrales, ainsi que les bords des volets qui limitaient la portion du spectre utilisé.

Pour les deux premières parties de mes expériences, où j'employais la lumière de la raie D, le réglage se faisait de la façon suivante : les charbons produisant l'arc contenaient assez de sodium pour qu'on vît dans le spectre deux fines raies noires correspondant à $D_1$ et à $D_2$; en touchant à la vis qui, dans le spectroscope Thollon, actionne les prismes, on amenait très aisément le milieu de l'intervalle des deux raies D (qui paraissaient distantes d'environ $3^{mm}$) à coïncider avec le milieu de la fente

solution sucrée contenue dans le tube, quand celui-ci était resté assez longtemps dans la cuve pour s'être mis en équilibre de température. On était averti qu'il en était ainsi par la netteté de l'image de la plaque à deux rotations regardée par la lunette à travers la longue colonne de sucre : tant qu'il existait des inégalités de température dans la liqueur sucrée, les images étaient troubles, par suite de l'inégalité des indices. Bien entendu, on attendait assez longtemps encore après que l'image était devenue parfaitement nette pour être plus sûr de l'égalité de température.

Le système des deux cuves, qui est très pesant, repose sur un socle en fonte supporté par quatre pieds munis de vis calantes. Il est ainsi complètement indépendant du reste du polarimètre.

Le cercle gradué, qui indique l'angle de rotation, est divisé en quarts de degré; deux verniers opposés, au $\frac{1}{25}$, donnent directement le centième de degré. Des loupes, des écrans de verre dépoli et de minuscules lampes à incandescence, entraînés avec les verniers, facilitent les lectures.

Le nicol polariseur, les lames demi-ondes ou la plaque à deux rotations, le système analyseur forment trois pièces qui sont séparément supportées par une longue et forte règle de fer placée de champ, passant sous les cuves. Ces trois pièces sont fixées sur la règle par des vis de pression qui permettent de les déplacer. La règle est portée par un fort trépied à trois vis calantes, et peut pivoter dans un plan horizontal, pour le réglage. Celui-ci étant effectué, une puissante vis l'immobilise.

Tout l'appareil que je viens de décrire était placé, sauf la lanterne éclairante, sur une table de marbre scellée dans le mur de mon laboratoire à la Sorbonne. Cette table a $2^m,85$ de long, et l'appareil en occupait toute la longueur.

Grâce aux dispositions que je viens d'exposer, le ré-

glage de cet appareil ne présente pas de difficultés notables. Pendant les expériences, l'extrémité du spectroscope pénétrait dans le tube portant le nicol polariseur : les deux appareils n'en faisaient plus qu'un.

Avant chaque détermination, je disposais le spectroscope de façon à donner la radiation de longueur d'onde voulue. Après chaque détermination je m'assurais qu'elle n'avait pas varié. Je dirai tout de suite que jamais je n'ai observé de variation, sauf dans des cas très rares; et encore cette variation était-elle alors trop faible pour qu'il valût la peine d'en tenir compte.

Pour faire ces opérations sans dérégler l'appareil, je déplaçais longitudinalement le spectroscope, en manœuvrant une vis à crémaillère de façon à sortir et à écarter l'extrémité de celui-ci du tube portant le nicol. J'introduisais alors dans cet intervalle une lunette astronomique à axe horizontal et perpendiculaire à la direction générale de l'appareil; son objectif était recouvert par un prisme à réflexion totale, tourné de manière que les rayons sortant de la lentille collimatrice qui termine le spectroscope pénétrassent dans cette lunette. Celle-ci, bien entendu, était réglée pour l'infini. En rétrécissant un peu la fente d'admission du spectroscope, on voyait alors dans la lunette les raies spectrales, ainsi que les bords des volets qui limitaient la portion du spectre utilisé.

Pour les deux premières parties de mes expériences, où j'employais la lumière de la raie D, le réglage se faisait de la façon suivante : les charbons produisant l'arc contenaient assez de sodium pour qu'on vît dans le spectre deux fines raies noires correspondant à $D_1$ et à $D_2$; en touchant à la vis qui, dans le spectroscope Thollon, actionne les prismes, on amenait très aisément le milieu de l'intervalle des deux raies D (qui paraissaient distantes d'environ $3^{mm}$) à coïncider avec le milieu de la fente

solution sucrée contenue dans le tube, quand celui-ci était resté assez longtemps dans la cuve pour s'être mis en équilibre de température. On était averti qu'il en était ainsi par la netteté de l'image de la plaque à deux rotations regardée par la lunette à travers la longue colonne de sucre : tant qu'il existait des inégalités de température dans la liqueur sucrée, les images étaient troubles, par suite de l'inégalité des indices. Bien entendu, on attendait assez longtemps encore après que l'image était devenue parfaitement nette pour être plus sûr de l'égalité de température.

Le système des deux cuves, qui est très pesant, repose sur un socle en fonte supporté par quatre pieds munis de vis calantes. Il est ainsi complètement indépendant du reste du polarimètre.

Le cercle gradué, qui indique l'angle de rotation, est divisé en quarts de degré; deux verniers opposés, au $\frac{1}{25}$, donnent directement le centième de degré. Des loupes, des écrans de verre dépoli et de minuscules lampes à incandescence, entraînés avec les verniers, facilitent les lectures.

Le nicol polariseur, les lames demi-ondes ou la plaque à deux rotations, le système analyseur forment trois pièces qui sont séparément supportées par une longue et forte règle de fer placée de champ, passant sous les cuves. Ces trois pièces sont fixées sur la règle par des vis de pression qui permettent de les déplacer. La règle est portée par un fort trépied à trois vis calantes, et peut pivoter dans un plan horizontal, pour le réglage. Celui-ci étant effectué, une puissante vis l'immobilise.

Tout l'appareil que je viens de décrire était placé, sauf la lanterne éclairante, sur une table de marbre scellée dans le mur de mon laboratoire à la Sorbonne. Cette table a $2^{m},85$ de long, et l'appareil en occupait toute la longueur.

Grâce aux dispositions que je viens d'exposer, le ré-

glage de cet appareil ne présente pas de difficultés notables. Pendant les expériences, l'extrémité du spectroscope pénétrait dans le tube portant le nicol polariseur : les deux appareils n'en faisaient plus qu'un.

Avant chaque détermination, je disposais le spectroscope de façon à donner la radiation de longueur d'onde voulue. Après chaque détermination je m'assurais qu'elle n'avait pas varié. Je dirai tout de suite que jamais je n'ai observé de variation, sauf dans des cas très rares; et encore cette variation était-elle alors trop faible pour qu'il valût la peine d'en tenir compte.

Pour faire ces opérations sans dérégler l'appareil, je déplaçais longitudinalement le spectroscope, en manœuvrant une vis à crémaillère de façon à sortiret à écarter l'extrémité de celui-ci du tube portant le nicol. J'introduisais alors dans cet intervalle une lunette astronomique à axe horizontal et perpendiculaire à la direction générale de l'appareil; son objectif était recouvert par un prisme à réflexion totale, tourné de manière que les rayons sortant de la lentille collimatrice qui termine le spectroscope pénétrassent dans cette lunette. Celle-ci, bien entendu, était réglée pour l'infini. En rétrécissant un peu la fente d'admission du spectroscope, on voyait alors dans la lunette les raies spectrales, ainsi que les bords des volets qui limitaient la portion du spectre utilisé.

Pour les deux premières parties de mes expériences, où j'employais la lumière de la raie D, le réglage se faisait de la façon suivante : les charbons produisant l'arc contenaient assez de sodium pour qu'on vît dans le spectre deux fines raies noires correspondant à $D_1$ et à $D_2$; en touchant à la vis qui, dans le spectroscope Thollon, actionne les prismes, on amenait très aisément le milieu de l'intervalle des deux raies D (qui paraissaient distantes d'environ $3^{mm}$) à coïncider avec le milieu de la fente

laissée entre les volets. Un calcul simple montre que les résultats obtenus ainsi pour le pouvoir rotatoire sont les mêmes que ceux qu'on aurait obtenus avec une lumière rigoureusement monochromatique qui aurait eu pour longueur d'onde $\frac{\lambda_1+\lambda_2}{2}$, en appelant $\lambda_1$ et $\lambda_2$ les longueurs d'onde des raies $D_1$ et $D_2$. La longueur d'onde de la lumière employée était donc parfaitement définie.

Le régulateur de la lumière électrique était un régulateur à main de M. Molteni, bien préférable pour ce genre d'expérience aux régulateurs automatiques. Comme on le sait, ce petit régulateur peut s'incliner autour d'un axe horizontal de manière à pouvoir utiliser la lumière émise par le cratère du charbon positif. Deux opérateurs étaient dès lors nécessaires, l'un pour faire les pointés, l'autre pour régler constamment l'image du cratère sur la fente d'admission. Ce dernier faisait aussi des lectures aux verniers, afin de laisser toute sa sensibilité à l'œil de l'observateur; il est en effet très important que la personne chargée de faire les pointés ait l'œil toujours dans une demi-obscurité.

C'est M. Rothé, préparateur à la Sorbonne, qui m'a aidé dans toutes ces déterminations. Presque toujours c'était lui qui était chargé de faire les pointés, à cause de son excellente vue. Je le remercie ici bien vivement de son concours aussi habile que dévoué.

C'est moi-même qui ai fait toutes les autres opérations, telles que préparations et titrages de liqueurs sucrées, nettoyage et remplissage du tube, etc.

J'ajouterai, pour terminer ces généralités, qu'après chaque remplissage le tube était placé dans une auge remplie d'eau deux fois renouvelée pour enlever complètement le sucre qui pouvait exister sur les parois extérieures de celui-ci. Ce sucre, en effet, en se dissolvant dans l'eau de la cuve, aurait faussé les déterminations.

### DÉTERMINATION DE LA PRISE D'ESSAI.

L'appareil que je viens de décrire a demandé deux ans environ pour être construit. La Commission étant pressée d'avoir le nombre concernant la prise d'essai, M. Mascart, en collaboration avec M. Bénard, a fait cette détermination avec un appareil fourni par M. Pellin. M. Mascart a apporté et fait admettre par la Commission le nombre qu'il avait obtenu, peu de jours avant le moment où, l'appareil m'étant enfin livré, je commençai mes expériences. Cela enlevait beaucoup d'intérêt à la première partie des recherches que je devais faire ; pourtant, je ne crus pas faire un travail inutile en reprenant cette détermination avec un appareil plus parfait que celui qu'avaient pu employer MM. Mascart et Bénard, et surtout avec une lumière plus rigoureusement définie en longueur d'onde. Comme on le verra plus loin, la moyenne des nombres que j'ai obtenus est absolument la même que celle de MM. Mascart et Bénard.

Dans toutes mes recherches, je me suis servi d'un sucre que la raffinerie Say a bien voulu purifier avec le plus grand soin en vue de ces mesures, ce dont je remercie bien vivement son Directeur. C'est sur les conseils de M. de Luynes, que j'ai employé le sucre industriel sans essayer de le faire purifier dans un laboratoire de chimie, tout traitement dans un laboratoire altérant le sucre au lieu de le purifier. C'est aussi le sucre sortant directement de la raffinerie Say qui a été employé par MM. Mascart et Bénard. Le sucre qui m'a été remis par la raffinerie était en poudre, ce qui me dispensait de l'opération ennuyeuse de la trituration ; il était en quantité plus que suffisante pour l'ensemble de toutes mes recherches ; j'ai ainsi toujours opéré sur le même échantillon.

Je dois à l'extrême obligeance de mon collègue

M. Riban et de son préparateur, M. Leteur, une analyse de ce sucre pour] la quantité de cendre. Il résulte d'une incinération conduite avec beaucoup de soin que le sucre donnait lieu à une quantité de cendres égales à 0,00063 de son poids. Celles-ci étaient constituées par des carbonates, des chlorures et des sulfates de calcium et de potassium principalement. La quantité de matière minérale est, comme on le voit, extrêmement faible et presque négligeable. Il est, du reste, impossible de se servir du nombre précédent pour faire une correction exacte, car on ignore dans quelle combinaison étaient engagés les métaux restés sous forme de carbonates.

Avant de procéder à la pesée du sucre, celui-ci était laissé assez longtemps dans le vide sec pour être pratiquement desséché (24 heures de dessiccation suffisent). La masse de sucre employée à chaque opération était de $81^{gr},58$ environ; elle était versée dans une fiole jaugée que l'on achevait de remplir avec de l'eau distillée à 20°. On ajustait au trait marqué sur la fiole quand tout le sucre était bien dissous et les bulles d'air disparues. La fiole était maintenue pendant cette opération dans un bain d'eau à une température extrêmement voisine de 20°.

La liqueur ainsi préparée était filtrée trois ou quatre fois sur le même filtre, puis introduite dans le tube, après avoir lavé celui-ci avec une portion de cette dissolution.

La fiole jaugée dont je me suis servi dans toutes mes expériences contenait exactement $501^{cc}$ à 20°, comme il résulte d'un jaugeage que j'ai fait. Dans ce jaugeage, j'ai tenu compte du poids de l'air contenu dans la fiole, ainsi que de la poussée de l'air sur les poids et de la densité exacte de l'eau pour la température de celle-ci. Deux déterminations ont donné respectivement les nombres 500992 et 501002 pour le volume à 18,8. La différence de ces deux nombres n'est que de $\frac{1}{50000}$ et leur moyenne

500997; en tenant compte de la dilatation du verre soufflé entre 18°,8 et 20°, cela donne pour le volume de la fiole à cette dernière température 501 013; j'ai admis le nombre rond $501^{cc}$, qui n'en diffère pas d'une quantité appréciable pour la précision de ces expériences.

Les pesées de sucre ont été aussi toujours corrigées de la poussée de l'air en adoptant pour la densité du sucre le nombre 1,6 et pour la densité des poids de laiton le nombre 8.

Les poids qui m'ont servi dans ces déterminations étaient pris dans une boîte de Collot. Le poids de $50^{gr}$ de cette boîte a été comparé par M. Chappuis aux étalons du Bureau international des Poids et Mesures et trouvé égal à 50,00105; les autres poids de la boîte ont été déterminés par moi d'après cette donnée. Cette comparaison m'a montré que l'exactitude de ces poids était assez grande pour qu'il fût inutile d'appliquer une correction.

J'ai mesuré la longueur du tube au moyen d'un excellent cathétomètre de la Société genevoise, de fabrication récente, et dans lequel on pouvait avoir toute confiance pour la valeur du millimètre. Pour cela, le tube a été posé par une de ses faces terminales polies sur une glace rendue parfaitement horizontale par l'emploi d'un niveau; de cette façon l'axe du tube était parfaitement vertical aussi. La face terminale supérieure du tube a été recouverte par une glace. Les pointés avec la lunette du cathétomètre se sont faits alors très facilement: on voyait, en effet, dans le champ à la fois l'extrémité du tube et son image donnée par réflexion rasante, et l'on amenait aisément le fil du réticule sur la ligne de démarcation. Le cathétomètre et le tube étant à la même température et formés de métaux ayant sensiblement le même coefficient de dilatation, on avait sans correction la longueur du tube à zéro. Je trouvai ainsi $99^{cm},9774$, ce qui donne pour la longueur du tube à 20° $100^{cm},015$. Ce nombre est trop voisin d'un mètre pour qu'il vaille la peine de tenir compte de la différence.

Pour donner une idée de la précision des pointés au polarimètre et de la manière de les faire, je donne ci-dessous le relevé de ces pointés à travers la solution sucrée, qui produisait une rotation de 108° environ.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Premier vernier... | 342°,28 | 342°,28 | 342°,27 |
| Second vernier.... | 162°,27 | 162°,27 | 162°,27 |

Le nicol analyseur est tourné de 180°.

| | | |
|---|---|---|
| Second vernier.... | 342°,27 | 342°,28 |
| Premier vernier... | 162°,26 | 162°,27 |

Le nicol est de nouveau tourné de 180°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Premier vernier .. | 342°,27 | 342°,28 | 342°,27 |
| Second vernier ... | 162°,26 | 162°,27 | 162°,27 |

Moyenne : 342°,27 ou 162°,27 avec une erreur qui ne doit pas atteindre ici $\frac{1}{100}$ de degré, soit $\frac{1}{10800}$ de la rotation cherchée. Les pointés n'ont pas toujours été aussi parfaits, mais pourtant la précision ne s'est jamais beaucoup écartée de celle que je viens d'indiquer.

Après un certain nombre d'expériences préliminaires, pour prendre connaissance de l'appareil et pour étudier l'influence des altérations qui se produisent avec le temps dans la dissolution de sucre et qui diminuent la rotation, je fis quatre expériences définitives, dont je donne ci-dessous les résultats. Dans chacune d'elles, la mesure a suivi d'aussi près que possible la préparation de la solution pour éviter toute altération.

| Dates. | Volume de la dissolution. (V). | Masse de sucre. (M). | Température. (T). | Rotation à T°. | Rotation à 20°. (ω). | Prise d'essa[i] (P). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | cc | gr | ° | ° | ° | gr |
| 19 avril 1899... | 501,22 | 81,578 | 19,83 | 108,30 | 108,294 | 16,28 |
| 22 » » ... | 501,00 | 81,584 | 20,20 | 108,33 | 108,337 | 16,28 |
| 26 » » ... | 501,31 | 81,583 | 19,84 | 108,30 | 108,294 | 16,28 |
| 6 mai » ... | 501,00 | 81,583 | 20,00 | 188,336 | 108,336 | 16,28 |
| | | Moyenne... | | | | 16,28 |

La valeur moyenne de la prise d'essai déduite de mes expériences est presque identique à celle déduite des expériences de MM. Mascart et Bénard, qui est 16,284.

La prise d'essai P a été calculée par la formule

$$P = \frac{21,67}{\frac{\omega}{5}} \frac{100}{V} M = \frac{10835.M}{V\omega},$$

dans laquelle ω représente la rotation qu'on aurait eue à 20°, déduite de la rotation observée à T, en employant le coefficient de variation apparente du pouvoir rotatoire du sucre avec la température, pour le tube employé, donné par les expériences que nous verrons plus loin, lequel est égal à 0,000352; cette correction était du reste presque inutile.

Le pouvoir rotatoire du sucre $(\alpha)_{20}$ pour la température de 20° et pour la concentration normale, déduits des expériences précédentes par la formule

$$(\alpha)_{20} = \frac{21,67.100}{2P},$$

est 66°,536, presque identique à celui que MM. Mascart et Bénard ont déduit de leurs expériences, qui est 66°,538.

L'accord presque absolu entre mes nombres et ceux de MM. Mascart et Bénard paraîtra peut-être moins extraordinaire si l'on songe que le sucre qui nous a servi avait été préparé avec beaucoup de soin par la même raffinerie et vraisemblablement d'une façon identique. Ce sucre, comme je l'ai dit plus haut, donnait lieu à 0,00063 de sa masse en cendres; cette quantité de cendres, quoique faible, n'est pas tout à fait négligeable. Sans qu'il soit possible de faire une correction exacte, on se rapprochera pourtant de l'exactitude en admettant qu'il y avait, dans le sucre employé, 0,00063 de sa masse en matières inac-

de la température et aux deux séries de pointés enviro trois quarts d'heure après.

Bien entendu, dans toutes ces expériences, l'eau de cuve était convenablement agitée pour rendre la tempe rature uniforme; celle-ci était donnée par un therm mètre de Baudin, comparé à un thermomètre étalo étudié au Bureau international des Poids et Mesures.

L'ensemble de ces opérations ne durait que trois heur environ. Pendant ce temps, l'altération du sucre éta très faible, mais pas tout à fait nulle, comme le mont la comparaison des pointés de la première et de la tro sième expérience, faites à des températures toujours tr voisines. On prenait la moyenne des rotations obtenu dans ces deux expériences pour la rotation $r$ qu'on aura eue à la température $t$, moyenne des deux températur correspondantes, dans l'état du sucre au moment de la dé termination intermédiaire à haute température. En appe lant R la rotation donnée par cette expérience correspondant à la température T, on prenait pour coefficient $\beta$ de variation apparente du pouvoir rotatoire du sucre :

$$\beta = \frac{R - r}{\frac{R + r}{2}(T - t)}.$$

Voici, à titre d'exemple, le détail d'une des séries d'opérations :

*Première expérience.*

A travers le tube :

| | | | Pointés. |
|---|---|---|---|
| Température initiale ... | 13°,53 | | 340°,95 |
| | | | 95 |
| | | | 955 |
| Température finale...... | 13,58 | | 945 |
| | $t$ = 13,56 | Moyenne... | 340,950 |

Sans le tube :

| | |
|---|---|
| | 232,44 |
| | 44 |
| Moyenne... | 232,44 |

Rotation $r_1 = 340^\circ,95 - 232^\circ,44 = 108^\circ,51$

pour

$t_1 = 13^\circ,56.$

*Deuxième expérience.*

A travers le tube :

| | | | Pointés. |
|---|---|---|---|
| Température initiale ... | 30°,68 | | 340°,27 |
| | | | 23 |
| | | | 25 |
| | | | 21 |
| | | | 27 |
| Température finale..... | 30,12 | | 26 |
| | T = 30,40 | Moyenne... | 340,248 |

Sans le tube :

| | |
|---|---|
| | 232,40 |
| | 40 |
| Moyenne... | 232,40 |

Rotation $R = 340^\circ,248 - 232^\circ,400 = 107^\circ,848$

pour

$T = 30^\circ,40.$

*Troisième expérience.*

A travers le tube :

| | | | Pointés. |
|---|---|---|---|
| Température initiale ... | 14°,24 | | 340°,92 |
| | | | 86 |
| | | | 88 |
| Température finale..... | 14,31 | | 88 |
| | $t_2 = 14,27$ | Moyenne... | 340,885 |

Sans le tube :

| |
|---:|
| 232,44 |
| 42 |
| 42 |
| 415 |
| Moyenne... 232,424 |

$$\text{Rotation } r_2 = 340°,885 - 232°,424 = 108°,461$$

pour

$$t_2 = 14°,27.$$

D'où

$$r = \frac{108,510 + 108,461}{2} = 108°,486$$

pour

$$t = \frac{13,56 + 14,27}{2} = 13,91,$$

et

$$\beta = -\frac{108,486 - 107,848}{108,2(30,40 - 13,91)} = -0,000358.$$

Voici maintenant les résultats des cinq expériences définitives :

| Dates. | Températures basses. $t$. | Températures élevées. T. | Coefficient de variation apparente. |
|---|---|---|---|
| | ° | ° | |
| 7 mars 1900... | 13,95 | 27,98 | — 0,000359 |
| 10 » » ... | 13,91 | 30,40 | 358 |
| 14 » » ... | 14,16 | 30,39 | 364 |
| 17 » » ... | 14,39 | 30,83 | 320 |
| 21 » » ... | 13,68 | 30,08 | 360 |

La quatrième détermination présente un résultat notablement plus faible que les autres ; des bulles d'air contre les lames de verre fermant le tube ont rendu mal nettes les images, difficiles et incertains les pointés, dans une des opérations : elle est à supprimer. Les quatre autres sont d'une concordance presque inespérée ; leur moyenne donne

$$\beta = -0,00036 \qquad (\text{entre } 14° \text{ et } 30°).$$

Il serait illusoire de conserver une décimale de plus.

Ce nombre $\beta$ comprend deux effets : la variation du pouvoir rotatoire de la dissolution et la dilatation du tube de bronze. En appelant R la rotation produite par une colonne de longueur L de dissolution fournissant une rotation $R_1$ par unité de longueur, on a

$$R = LR_1$$

d'où

$$\frac{1}{R}\frac{dR}{dt} = \frac{1}{L}\frac{dL}{dt} + \frac{1}{R_1}\frac{dR_1}{dt}, \tag{1}$$

c'est-à-dire

$$\beta = \lambda + \gamma$$

en appelant $\lambda$ le coefficient de dilatation linéaire du tube et $\gamma$ le coefficient de variation vraie du pouvoir rotatoire de la dissolution. J'ai pris pour $\lambda$ le nombre 0,00002, ce qui donne pour

$$\gamma = -0{,}000\,38.$$

On peut encore considérer dans ce dernier nombre deux effets : la variation du pouvoir rotatoire moléculaire du sucre et la variation de la dilution du sucre avec la température.

La rotation $R_1$ par unité de longueur peut être donnée par $R_1 = r\frac{p}{v}$, où $p$ est la masse de sucre contenue dans un volume $v$ de la dissolution et $r$ une quantité proportionnelle au pouvoir rotatoire moléculaire. On en déduit :

$$\frac{1}{R_1}\frac{dR_1}{dt} = \frac{1}{r}\frac{dr}{dt} - \frac{1}{v}\frac{dv}{dt},$$

c'est-à-dire

$$\gamma = k - \mu,$$

en appelant $\mu$ le coefficient de dilatation absolue de la dissolution et $k$ le coefficient de variation du pouvoir rotatoire moléculaire du sucre.

J'ai mesuré par la méthode des thermomètres comparés la dilatation de la dissolution normale de sucre, qui m'avait servi dans ma dernière détermination; cette mesure a donné 0,000269 pour le coefficient de dilatation absolue moyen entre 15°,8 et 33°,1; entre les mêmes limites de température, le même coefficient pour l'eau pure est, d'après les densités données par M. Rosetti, 0,000247. Entre 14° et 30°, intervalle de température pour mes expériences sur la variation du pouvoir rotatoire, le coefficient pour l'eau pure est 0,00022 (au lieu de 0,00024 qui résulterait de ma détermination sur la dissolution de sucre); c'est probablement ce nombre qu'a employé Andrews. On en déduit pour $k$ la valeur — 0,00016, presque identique à la valeur — 0,00017, indiquée par Andrews ([1]), et notablement différente du nombre 0,000216 donné par Schönrock ([2]). Si l'on adopte le nombre 0,00024 pour la dilatation de la dissolution, comme il semble résulter de ma détermination, la valeur de $k$ serait — 0,00014.

Mais toutes ces questions de dilatation des liqueurs n'ont aucune importance pour obtenir le résultat pratique; dans un tube de verre de coefficient de dilatation linéaire 0,00001, le coefficient de variation apparente du pouvoir rotatoire du sucre est, d'après la relation (1),

$$-0,00038 + 0,00001 = -0,00037.$$

Par conséquent, si, dans un tube de verre, on a observé à $t^0$ une rotation R, on aura la rotation $R_{20}$ qu'on aurait observée à 20° par la relation

$$R_{20} = R[1 + 0,00037(t - 20)].$$

---

([1]) ANDREWS, *Mon. Scient.*, 4e série, t. III, p. 1366; 1889.

([2]) SCHÖNROCK, *Zeits. f. Instr. Kunde*, t. XVIII, p. 186; 1897.

### VARIATION DU POUVOIR ROTATOIRE DU SUCRE AVEC LA LONGUEUR D'ONDE.

Les expériences sur la variation du pouvoir rotatoire avec la longueur d'onde sont beaucoup plus faciles que les précédentes, au moins dans la partie du spectre allant du rouge au vert; mais déjà dans le bleu ou l'indigo la faiblesse de l'intensité lumineuse rend les pointés moins précis, et dans le violet ils deviennent impossibles.

Pour se mettre à l'abri des effets de l'altération de la liqueur sucrée, il faut encore croiser les expériences : chaque détermination relative à une longueur d'onde était comprise entre deux déterminations correspondant à la moyenne des raies $D_1$ et $D_2$ ou *vice versa*. Comme la température restait constante, et qu'il s'écoulait peu de temps entre les divers pointés, je ne faisais qu'une seule série de pointés, le tube étant ôté, pour avoir la rotation totale.

Il me reste à indiquer comment étaient obtenues les raies spectrales caractéristiques de la lumière employée.

Si l'on projette sur la fente d'admission du spectroscope l'image, non des charbons, mais de l'arc, on voit sur fond obscur les raies brillantes d'un très grand nombre de métaux contenus comme impuretés dans les charbons; c'est là un des plus beaux phénomènes de l'optique. Les raies du sodium, du calcium, du baryum, du fer et surtout du manganèse sont les plus brillantes. J'avais donc déjà à ma disposition un grand nombre de raies bien caractérisées. Pourtant, dans le but d'avoir des raies caractéristiques plus régulièrement espacées dans le spectre et aussi bien connues que possible en longueur d'onde, j'ai aussi employé les raies du cadmium et du cuivre, qui ne se trouvaient pas naturellement dans l'arc. Pour le cadmium, j'ai trempé les deux charbons, ou seulement le charbon

négatif, dans une dissolution concentrée de chlorure de cadmium [1]; les raies de ce métal se sont montrées alors très brillantes dans l'arc. Du reste, pour ne pas confondre les raies du cadmium avec des raies voisines appartenant à d'autres métaux, j'ai pris la précaution de faire éclater devant la fente l'étincelle d'une bobine d'induction, avec une bouteille de Leyde en dérivation, entre deux pointes de cadmium. On obtenait de cette façon des raies intenses, un peu trop flou pour donner lieu à un bon pointé. Mais la pureté du spectre ainsi produit permettait de reconnaître, sans ambiguïté, la raie du cadmium dans le spectre de l'arc; c'était celle-ci qui servait à faire le pointé. Comme ces raies du cadmium ont été admirablement déterminées en longueur d'onde par les belles recherches de MM. Michelson et Benoît, on comprend que j'aie tenu à les utiliser. Pour obtenir la raie verdâtre du cuivre, qui m'a été nécessaire, j'ai creusé suivant l'axe le charbon négatif et j'y ai introduit un fil de cuivre.

Pour repérer ces raies et connaître leurs longueurs d'onde, je me suis servi des figures de spectres de Salet, qui me donnaient la valeur approchée de la longuenr d'onde; la valeur exacte était prise dans les tableaux de l'Ouvrage de M. Dufet (*Recueil de données numériques* concernant l'Optique), où les longueurs d'onde sont rapportées aux longueurs d'onde des raies du cadmium données par MM. Michelson et Benoît.

---

(1) Si l'on veut se débarrasser des métaux qui se trouvent naturellement dans les charbons, avant de les imbiber d'une dissolution d'un sel métallique, il n'y a qu'à les faire séjourner pendant une journée dans l'acide chlorhydrique, puis à enlever l'acide par des bains prolongés dans de l'eau plusieurs fois renouvelée. Dans ces conditions, je n'ai plus trouvé dans l'arc de ces charbons que le spectre du baryum. J'avais employé de l'acide chlorhydrique ordinaire contenant de l'acide sulfurique, qui a donné lieu à du sulfate de baryum insoluble; c'est ce qui explique probablement que le spectre du baryum ait persisté. Il est possible qu'en employant de l'acide chlorhydrique pur on se débarrasse aussi du baryum. Du reste, son spectre n'est pas gênant.

Le mode opératoire était le suivant : Après avoir introduit entre le spectroscope et le nicol polariseur la lunette astronomique munie de son prisme à 45°, dont j'ai parlé plus haut et qui servait d'oculaire au spectroscope, avoir convenablement rétréci la fente d'admission, on amenait la raie brillante choisie à occuper exactement le milieu de l'intervalle laissé entre les volets qui limitent la portion du spectre utilisé. On retirait alors la lunette à prisme, on déplaçait longitudinalement le spectroscope de façon à introduire son extrémité dans le polarimètre, comme il a été expliqué plus haut, on donnait à la fente d'admission la largeur convenable et l'on faisait tomber sur cette fente l'image du cratère positif. L'appareil était disposé alors pour faire les pointés au polarimètre. Ceux-ci étant faits, on s'assurait par le même procédé que la raie employée formait bien son image au milieu des deux volets.

Voici, à titre d'exemple, l'une des séries d'opérations :

La raie employée était la moins réfrangible des deux raies vert pomme du cadmium $\lambda = 0^{\mu},537\,902$.

Température 14°,68 :

| | Pointés (¹). |
|---|---|
| | ° |
| | 4,18 |
| | 4,125 |
| | 4,18 |
| | 4,14 |
| Moyenne... .......... | 4,156 |

Après s'être assuré que la raie du cadmium occupait bien le milieu des volets, on lui substituait le milieu des

(¹) Ces nombres alternativement forts et faibles tiennent à ce que l'on amenait l'égalité des teintes en alternant les intensités primitives. C'est un bon moyen pour éviter les erreurs systématiques dues au défaut de sensibilité de l'œil, qui a été très souvent employé.

deux raies $D_1$ et $D_2$, $\lambda = 0^{\mu},58930$ :

| | Pointés. | | |
|---|---|---|---|
| | ° | | |
| | 340,72 | | |
| | 340,695 | | |
| | 340,75 | | |
| 1er vernier .... | 340,72 | 2e vernier ... | 340°,71 |
| Moyenne.... | 340,721 | | |
| Moyenne des deux verniers......... ... | | | 340°,716. |

Après vérification de la position de la raie, on lui substituait la raie du cadmium, $\lambda = 0^{\mu},537\,902$.

Température 14°,80 :

| | Pointés. | | |
|---|---|---|---|
| | ° | | |
| | 4,16 | | |
| | 4,19 | | |
| | 4,155 | | |
| 1er vernier .... | 4,155 | 2e vernier .... | 4°,155 |
| Moyenne.... | 4,165 | | |

La position de la raie était vérifiée, le tube ôté, et l'on procédait aux pointés à travers l'eau de la cuve.

| | Pointés. | | |
|---|---|---|---|
| | ° | | |
| | 232,275 | | |
| | 232,27 | | |
| 1er vernier... | 232,275 | 2e vernier... | 232°,255 |
| Moyenne... | 232,273 | | |
| Moyenne des deux verniers........... | | | 232°,263 |

La moyenne des deux pointés concernant la raie du cadmium est $\frac{4^{\circ},156 + 4^{\circ},165}{2} = 4^{\circ},160$, à laquelle il faut ajouter 360° pour la comparer à la moyenne des autres pointés. On a ainsi pour la rotation de la raie du cadmium $364^{\circ},160 - 232^{\circ},263 = 131^{\circ},897$ et pour la rotation du

ilieu des raies $D_1$ et $D_2$ : $340°,716 - 232°,263 = 108°,453$;
l'où pour le rapport des deux rotations

$$\frac{131,897}{108,453} = 1,2162.$$

Voici maintenant le Tableau résumant ces déterminations :

| Nature des raies. | Longueur d'onde. | Rapport de la rotation à la rotation du milieu des raies $D_1$ et $D_2$. (a). Observé. | Calculé. | Différences |
|---|---|---|---|---|
| | μ | | | |
| ge du cadmium ........ | 0,643 85 | 0,829 0 | 0,829 2 | + 0,000 2 |
| ge orange du baryum... | 0,614 18 | 0,915 0 | 0,916 1 | + 0,001 1 |
| eu des raies $D_1$ et $D_2$... | 0,589 30 | 1,000 0 | 1,000 0 | 0,000 0 |
| ne verdâtre du cuivre... | 0,570 02 | 1,074 1 | 1,073 4 | — 0,000 7 |
| moins réfrangible des deux raies vert pomme du cadmium............ | 0,537 90 | 1,216 2 | 1,215 4 | — 0,000 8 |
| rte du cadmium ........ | 0,508 59 | 1,371 3 | 1,371 5 | + 0,000 2 |
| moins réfrangible des deux raies du doublet bleu du manganèse (1)... | 0,476 60 | 1,579 6 | 1,579 6 | 0,000 0 |
| digo du cadmium ....... | 0,467 82 | 1,645 | 1,645 | 0,000 |

Il est facile de voir que la loi de la raison inverse du carré de la longueur d'onde ne suffit pas à représenter le résultat des expériences précédentes. J'ai alors essayé de

(1) Je me suis aperçu, après avoir mesuré la rotation correspondant à cette raie, que sa longueur d'onde ne se trouvait pas dans les Tableaux de l'Ouvrage de M. Dufet. Comme elle est comprise entre deux autres raies bleues du manganèse très voisines, de longueur d'onde $0^{\mu},478\,348$ et $0^{\mu},475\,410$, il était facile, au moyen des boutons gradués du spectroscope, de trouver le rapport des distances de ces trois raies et d'en déduire la longueur d'onde de la raie employée, avec une précision plus que suffisante.

représenter le rapport $a$ par une formule à deux termes de la forme

$$a = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad \text{d'où} \quad R_\lambda = R_D\left(\frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}\right),$$

en déterminant A et B par la condition que l'on ait pour $\lambda = 0^\mu,589\,30$, $a = 1,000\,0$, et pour $\lambda = 0^\mu,476\,60$, $a = 1,579\,6$ (valeur observée). J'ai trouvé ainsi

$$\log A = \bar{1},512\,529, \qquad A = 0,325\,483,$$
$$\log B = \bar{3},879\,098, \qquad B = 0,007\,570\,03.$$

C'est avec cette formule et ces nombres qu'ont été calculés les nombres de la 3e colonne du Tableau précédent. On voit, par la colonne des différences entre les nombres observés et les nombres calculés, que cette formule représente très bien les expériences : la plus grande différence est environ $\frac{1}{1000}$, dont une partie doit être mise sur le compte des erreurs d'expériences, estimées à $\frac{1}{2500}$ au maximum.

La détermination de A et de B par la méthode des moindres carrés m'a donné un résultat plutôt moins bon. D'autre part, l'emploi d'une formule à trois termes $\left(\frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6}\right)$ ne m'a pas donné de résultats sensiblement meilleurs.

Je pense que la grande précision de ces mesures, en dehors du but spécial et pratique pour lequel elles ont été entreprises, pourra être de quelque utilité aux physiciens.

# COMBINAISONS DES SELS HALOIDES DU LITHIUM AVEC L'AMMONIAC ET LES AMINES;

PAR M. L'ABBÉ J. BONNEFOI.

Une vue d'ensemble sur la préparation et la dissocia-on des sels haloïdes combinés avec l'ammoniac et les nines ([1]) permet les conclusions suivantes :

1° Les sels haloïdes ont une grande tendance à se com-ner avec l'ammoniac et les amines;

2° Ils se combinent, il est vrai, avec ces corps à des tem-ratures bien différentes, mais cela d'autant mieux qu'ils ıt plus secs, plus purs, plus à l'abri du contact de l'air;

3° Les composés obtenus présentent les deux phéno-ınes de réversibilité et de dissociation.

La formule que Clapeyron ([2]) donnait en 1834 dans son èbre Mémoire : *Sur la puissance motrice de la chaleur,* qui s'applique à tous les cas où la transformation d'un ·ps dont l'état est fonction de deux variables indépen-ıtes, est réversible, traduirait-elle le phénomène de la sociation de ces composés? C'est le problème que je me s posé.

Comment ne pas le remarquer tout de suite? La formule Clapeyron venait bien à son heure. Quelques années paravant Faraday avait observé que le chlorure d'argent ımoniacal présentait le phénomène de réversibilité. Et te même année 1834, Georges Aimé ([3]) communiquait Dumas un Mémoire qui a fait dire tout récemment à Duhem que Georges Aimé était arrivé, à ce moment, à notion de dissociation, telle qu'elle devait résulter plus

---

([1]) Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier.

([2]) *Journal de l'École Polytechnique*, t. XIV, 23e Cahier.

([3]) *De l'influence de la pression sur les actions chimiques* (*Thèse Doctorat,* Bordeaux).

tard de la théorie de Sainte-Claire Deville et des expériences de Debray.

M. Duhem a analysé ce Mémoire dans sa brochure : *Sur les tensions de dissociation avant Sainte-Claire Deville,* brochure des plus intéressantes, qu'il faudrait citer en entier, mais que l'on me pardonnera de résumer en quelques lignes.

Lavoisier admettait que la présence de l'atmosphère était un obstacle à la formation de la vapeur.

Hutton (en 1798) appliquait à la décomposition chimique les idées de Lavoisier sur la transformation d'un liquide en vapeur. James Hall en 1804 confirmait les idées de Hutton par son expérience sur le carbonate de chaux, expérience reprise depuis par Debray.

Mais Dalton n'admettait pas les idées de Lavoisier. Pour lui, la présence de l'atmosphère était un obstacle, non à la *formation* mais à la *diffusion* de la vapeur. Ce que Dalton avait fait, à l'encontre des idées de Lavoisier sur la vaporisation, Georges Aimé entreprenait de le faire à l'encontre de la théorie de Hall et de Hutton. Il démontrait que, quand un corps était décomposé par la chaleur, ce n'était pas la pression d'un gaz ou d'une vapeur quelconque qui pouvait arrêter sa décomposition, c'était le gaz lui-même provenant de la décomposition. Il constatait que la décomposition d'un carbonate par un acide en vase clos s'arrêtait quand le gaz avait atteint une certaine pression qui dépendait, et de la nature du carbonate, et de l'acide employé.

Aussi M. Duhem a-t-il pu dire : « Parmi les écrits qu'a laissés Georges Aimé, il en est un qui eût assuré la gloire de son nom si les idées qu'il renferme eussent été comprises au moment où il les émit. »

Et, en effet, Sainte-Claire Deville, au cours de ses premières recherches sur la dissociation, semble ne porter son attention que sur les changements que les réactions chimiques éprouvent par suite des variations de température. *C'est seulement* à partir de 1863 qu'il tient compte de

l'influence que la pression exerce sur les conditions de l'équilibre chimique. Il applique l'analogie que l'on suppose exister entre les tensions de dissociation et la tension de vapeur saturée, à l'explication de l'expérience de James Hall. La décomposition du carbonate de chaux s'effectue comme la volatilisation d'un corps, en vertu de la simple action de la chaleur et, se modifie de deux manières bien distinctes :

1° Son point de décomposition fixe augmente avec la pression comme le point d'ébullition; 2° en vertu de sa tension de dissociation, la quantité de sa décomposition varie avec la nature du gaz qui, à chaque instant, est en contact immédiat avec ses molécules.

Les recherches de Deville laissent à l'existence d'une tension de dissociation fixe à chaque température et analogue à une tension de vapeur, le caractère d'une vue purement hypothétique qu'aucune expérience ne justifiait encore.

H. Debray transforme cette hypothèse en un fait. Il déduit de l'expérience de James Hall, qu'il reprend lui-même, trois lois :

1° La tension de dissociation du carbonate de chaux est constante à une température déterminée;

2° Cette tension croît avec la température;

3° Elle est indépendante de l'état de décomposition du carbonate.

Les expériences de Georges Aimé portaient sur des systèmes où se produisait une action chimique plus complexe. Aussi pouvait-il montrer que la tension de dissociation avait la même valeur dans un gaz inerte que dans le vide, il attribuait une grande importance à cette loi : elle sert aujourd'hui à justifier le postulat sur lequel repose la Thèse de M. Villard Gibbs (dissociation).

Debray avait cherché les tensions de dissociation du carbonate de chaux (1867) et des sels hydratés (1868). La même année *(1868)* Isambert, dans sa Thèse de Doctorat,

disait : « Je me suis proposé principalement de rechercher comment les tensions varient avec la température, et de suivre graduellement le phénomène de la dissociation dans un intervalle de température assez considérable. Il m'a été possible de construire un certain nombre de courbes qui montrent comment la tension varie avec la température. La tension reste constante quand la température le devient, et j'ai pu me servir de ce fait pour démontrer l'existence de composés nouveaux. » Il juge lui-même la limite d'exactitude de ses résultats : « La détermination des pressions se fait très facilement à un millimètre près ; mais, même en employant les thermomètres construits avec beaucoup de soin, on ne peut guère évaluer une température variable avec une approximation supérieure au demi-degré, surtout lorsque le corps sur lequel on opère est solide, pulvérulent, mauvais conducteur de la chaleur, et que le thermomètre est seulement dans la masse du liquide au milieu duquel le corps est plongé (eau ou huile). D'un autre côté, surtout lorsque les pressions deviennent fortes, une différence d'un degré de température produit dans la pression un changement de plusieurs centimètres. Il est du reste extrêmement difficile de maintenir une température constante à un degré près pendant une demi-heure et cela lorsque le tube contenant le composé ammoniacal plonge dans l'eau ou dans l'huile chauffées par un bec Bunsen. »

Or, dans la plupart des cas, les déterminations étaient faites par une méthode qui était bien moins exacte.

« Je suppose, dit Isambert, que j'aie à faire une mesure dans le voisinage de 40° : j'élève la température lentement, de telle sorte que la matière du tube s'échauffe peu à peu et *à peu près* comme le liquide. Lorsque le thermomètre marque 41° ou 42°, je diminue le jet de flamme de manière à permettre à la température de diminuer un peu. J'agite constamment le liquide et j'observe la marche du *mercure*. Son niveau continue à descendre pendant quelque

temps, mais avec une lenteur de plus en plus grande, puis le gaz ammoniac étant en partie résorbé par le corps soumis à l'expérience, le mercure prend une marche ascendante. Le tube plongé au milieu de ce liquide s'échauffe moins vite que lui ; lorsque la température s'abaisse, le tube continue encore à s'échauffer, puis les deux corps sont à la même température. Enfin, le liquide se refroidit le premier, le corps soumis à l'expérience lui cède alors de la chaleur et immédiatement une partie du gaz dégagé est de nouveau absorbée. Le maximum de pression se produit donc à l'instant où les deux températures, celle du liquide et celle du tube, sont les mêmes. C'est à ce moment que les températures et les tensions sont observées. »

M. Le Chatelier ([1]) reprend à son tour les expériences de Hall et de Debray; il signale une cause importante d'erreur que présentent les nombres obtenus.

« Les tensions de dissociation, dit-il, ne s'établissent pas *instantanément* comme les tensions de vapeur, surtout aux températures les plus basses. C'est ainsi que, dans la dissociation du carbonate de chaux, j'ai reconnu que, vers 600°, la *vitesse de décomposition* à l'heure n'était que la $\frac{1}{10000}$ partie de la masse du carbonate en expérience. Aussi, dans les mesures faites trop rapidement, obtient-on, pour les basses pressions, des chiffres toujours trop faibles. »

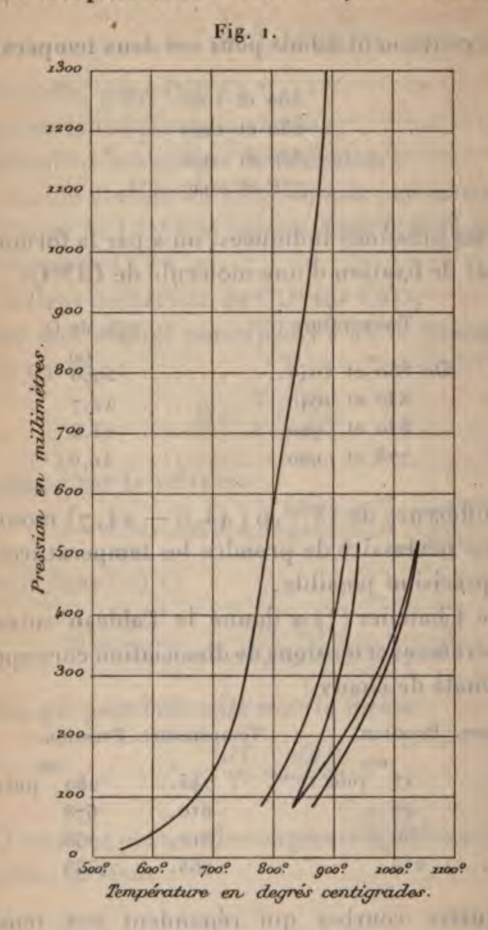
M'étant débarrassé, autant que possible, des causes d'erreur que la méthode d'Isambert présentait et que signalait M. Le Chatelier, j'avais trouvé, pour les chlorures de lithium ammoniacaux, une concordance presque parfaite entre les résultats que donnait la Thermochimie et ceux que je déduisais de la formule de Clapeyron. J'ai pensé qu'en appliquant cette même formule aux températures et aux pressions observées dans la dissociation du carbonate de chaux, des chlorures et chlorhydrates, bromures et

---

([1]) *Sur les chaleurs latentes de dissociation*, p. 483 et suivantes.

Debray (*fig.* 1) sont bien différentes de celle de M. Le Chatelier; sur celle-ci les tensions 85$^{mm}$ et 520$^{mm}$ se trouveraient aux températures de 650° et 783° et non pas aux

Fig. 1.




températures d'ébullition du cadmium et du zinc, même en tenant compte des corrections récemment faites.

En admettant les nombres de M. Le Chatelier avec les quelques modifications suivantes :

1° A la température de 547°, le dernier nombre indiqué *plus tard* par lui-même;

2° A 810° et 812° l'allure de la courbe indique quelques incertitudes, je prends pour tension de dissociation la moyenne 811°, 715mm,5;

3° Supposant d'abord que la tension obtenue à 740° est exacte, je prends pour tension de dissociation à 745° le nombre 275 qui correspond à la courbe régulière passant par les autres points, ou bien encore pour tension de dissociation à 745° le nombre de M. Le Chatelier 289mm, et à 740°, 265mm qui serait celui de la courbe modifiée; la chaleur de formation de $CO^3Ca$ sera :

| Température. | | | Pression. | | | Chaleur de formation. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ° | ° | | mm | mm | Cal |
| Entre | 547 et | 610 | pour | 17 et | 46 | 22,6 |
| » | » | 625 | | » | 56 | 22,3 |
| » | » | 740 | | » | 255 | 23,1 |
| | | | | | 265 | 23,4 |
| » | » | 745 | | » | 289 | 23,6 |
| | | | | | 275 | 23,1 |
| » | » | 811 | | » | 715,5 | 24,9 |
| » | » | 865 | | » | 1333 | 25,3 |
| » | 610 | 740 | | 46 | 255 | 23,3 |
| | | | | | 265 | 23,8 |
| » | » | 745 | | » | 275 | 23,5 |
| | | | | | 289 | 24,2 |
| » | » | 811 | | » | 715,5 | 25,9 |
| » | » | 865 | | » | 1333 | 26,2 |
| » | 625 | 740 | | 56 | 255 | 23,7 |
| | | | | | 265 | 24,2 |
| » | » | 745 | | » | 275 | 24 |
| | | | | | 289 | 24,7 |
| » | » | 811 | | » | 715,5 | 26,4 |
| » | » | 865 | | » | 1333 | 26,7 |
| » | 740 | 811 | | 255 | 715,5 | 31,6 |
| | | | | 265 | | 30,4 |
| » | 745 | 811 | | 275 | 715,5 | 31,6 |
| | | | | 289 | | 30 |
| » | 640 | 865 | | 255 | 1333 | 30,2 |
| | | | | 265 | | 29,2 |
| » | 745 | 865 | | 275 | 1833 | 30,2 |
| | | | | 289 | | 29,2 |
| » | *811* | *865* | | 715,5 | 1333 | 28,1 |

Le résultat expérimental thermochimique de Favre et Silbermann est $+30^{Cal},8$. Depuis, M. Berthelot et M. Le Chatelier ont trouvé $+42,06$.

Les déterminations de M. Le Chatelier fournissent deux séries de nombres ($22^{Cal}$, 23, 24) et (29, 30, 31). Entre 745° et 811°, la moyenne est $30^{Cal},8$, c'est-à-dire qu'il y aurait concordance parfaite et ce nombre est très voisin de 31,6 qui serait donné par les tensions de Debray et les températures correspondantes de M. Daniel Berthelot.

L'explication de ce fait serait-elle dans l'état particulier et non comparable (¹) du calcaire à différentes températures ou, plus simplement, dans des mesures de températures inexactes? Toujours est-il que si le carbonate montre bien le phénomène de la dissociation, il se prête mal à une omparaison entre la formule mathématique traduisant le phénomène et l'étude thermique directe, comparaison qui demande évidemment la plus grande précision dans les mesures.

M. Isambert eut la main plus heureuse en choisissant les chlorures ammoniacaux.

*Chlorures ammoniacaux.* — Appliquée à ces chlorures, la formule de Clapeyron devient :

$$Q = \frac{T \times T_0 \times 10.333}{(T - T_0)\, 425 \times 0,592 \times 1,293 \times 273}\, L\, \frac{p}{p_0}.$$

(¹) Duhem, *Traité de Mécanique chimique*, t. I, p. 79. M. Duhem fait remarquer « que la chaux qui a été portée à une température élevée a subi un changement d'état à la suite duquel elle demeure à l'état de faux équilibre en présence du gaz carbonique sans se combiner avec lui. Cette particularité rend la dissociation du carbonate de chaux impropre à servir d'exemple parfaitement net et concluant aux lois de la dissociation ».

## $CaCl^2, 8AzH^2$.

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation de $\frac{11}{1000}$ AzH³. |
|---|---|---|
| 273° | 141mm | Cal 7,352 |
| 284,2 | 241 | |
| 284,2 | 241 | 8,471 |
| 287,4 | 285 | |
| 287,4 | 285 | 8,724 |
| 293,4 | 390 | |
| 293,4 | 390 | 10,227 |
| 298,6 | 530 | |
| 298,6 | 530 | 9,828 |
| 303,6 | 697 | |
| 303,6 | 697 | 9,743 |
| 312 | 1081 | |
| 312 | 1081 | 9,650 |
| 316,5 | 1351 | |
| | Moyenne..... | 9,149 |
| Résultat expérimental................ | | 9,90 |
| Moyenne des résultats pour les pressions comprises entre ($390^{mm}$ et $1081^{mm}$)... | | 9,932 |

## $CaCl^2, 4AzH^3$.

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|
| 283° | 128mm | Cal 9,300 |
| 299,4 | 318 | |
| 299,4 | 318 | 10,739 |
| 310 | 591 | |
| 310 | 591 | 10,160 |
| 319 | 943 | |
| 319 | 943 | 7,275 |
| 326 | 1218 | |
| | Moyenne..... | 9,368 |
| Moyenne des résultats pour les pressions comprises entre ($318^{mm}$ et $943^{mm}$)... | | 10,449 |
| Résultat expérimental............. | | 10,29 |

## $ZnCl^2, 6AzH^3$.

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|
| 289°,8 | 82mm | 8Cal,445 |
| 299 | 129 | |
| 299 | 129 | 11,042 |
| 310,4 | 256 | |
| 310,4 | 256 | 10,436 |
| 325,5 | 563 | |
| 325,5 | 563 | 10,002 |
| 333,8 | 828 | |
| 333,8 | 828 | 9,222 |
| 340,5 | 1228 | |
| 340,5 | 1228 | 10,098 |
| 348,5 | 1722 | |
| | Moyenne..... | 9,874 |

Moyenne des résultats pour les pressions comprises entre ($129^{mm}$ et $1228^{mm}$)... 10,492

Résultat expérimental............... 10,96

## $ZnCl^2, 4AzH^3$.

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|
| 304° | 57mm | 8Cal,057 |
| 319 | 107 | |
| 319 | 107 | 8,566 |
| 331 | 175 | |
| 331 | 175 | 11,359 |
| 341 | 291 | |
| 341 | 291 | 11,700 |
| 349 | 433 | |
| 349 | 433 | 10,217 |
| 355 | 556 | |
| 355 | 556 | 10,421 |
| 363 | 771 | |

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|
| 363° | 771 mm | 9,913 Cal |
| 368 | 930 | |
| 368 | 930 | 8,425 |
| 373 | 1086 | |
| 373 | 1086 | 17,709 |
| 382 | 1555 | |
| 373 | 1086 | 17,215 |
| 385,5 | 1750 | |

Laissant les températures extrêmes :

| | | |
|---|---|---|
| 331° | 175 mm | 11,893 Cal |
| 368 | 930 | |
| 331 | 175 | 11,029 |
| 363 | 771 | |
| 331 | 175 | 11,175 |
| 355 | 556 | |
| 331 | 175 | 11,506 |
| 349 | 433 | |
| 341 | 291 | 10,687 |
| 368 | 930 | |
| 341 | 291 | 10,849 |
| 363 | 771 | |
| 341 | 291 | 11,079 |
| 355 | 556 | |
| 349 | 433 | 10,332 |
| 363 | 471 | |
| | Moyenne................ | 11,067 |
| | Résultat expérimental... | 11,900 |

## $MgCl^2, 6AzH^3$.

| | | |
|---|---|---|
| 390° | 207 mm | 20,516 Cal |
| 404 | 520 | |
| 404 | 520 | 11,888 |
| 413 | 719 | |

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|
| 390° | 207mm | 17Cal,257 |
| 413 | 719 | |
| 413 | 719 | 9,138 |
| 422 | 915 | |
| 422 | 915 | 19,443 |
| 429 | 1411 | |
| | Moyenne................ | 15,688 |
| | Résultat expérimental... | 13,070 |

Isambert dit : « Pour le chlorure de magnésium, l'étude de la tension de dissociation présente de très grandes difficultés, le maximum ne se produisant jamais que très lentement. » La formule de Clapeyron accuse certainement des erreurs d'expérience.

$Hg^2Cl^2, 2AzH^3$.

| | | |
|---|---|---|
| 358° | 674mm | 14Cal,326 |
| 367° | 914mm | |

Je n'ai pas trouvé de détermination thermochimique directe, pas plus que pour les composés suivants :

$CaI^2, 6AzH^3$.

| | | |
|---|---|---|
| 327° | 612mm | 11Cal,518 |
| 337 | 836 | |
| 327 | 612 | 11,610 |
| 343 | 997 | |

$AgCl, 3AzH^3$

a été étudié par Isambert et par M. Jarry.

Nombres d'Isambert.

| | | |
|---|---|---|
| 273° | 293mm | 7Cal,868 |
| 283,6 | 505 | |
| 283,6 | 505 | 6,147 |
| 290,5 | 655 | |
| 290,5 | 655 | 9,40 |
| 297 | 937 | |

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|
| ° | mm | Cal |
| 283,6 | 505 | 7,689 |
| 297 | 937 | |
| 297 | 937 | 10,687 |
| 307,2 | 1713 | |
| 307,2 | 1713 | 4,692 |
| 321,5 | 2414 | |
| 321,5 | 2414 | 18,064 |
| 330 | 4880 | |

I. Jarry a des nombres plus exacts :

| | | |
|---|---|---|
| ° | mm | Cal |
| 273 | 262 | 10,010 |
| 281 | 444 | |
| 281 | 444 | 9,463 |
| 285,6 | 584 | |
| 285,6 | 584 | 9,013 |
| 288 | 667 | |
| 288 | 667 | 9,217 |
| 291 | 788 | |
| | Moyenne ............ | 9,425 |
| | Résultat expérimental. | 9,50 |

ambert donne dans sa Thèse les deux tableaux sui-
s :

$2AgCl, 3AzH^3$.

| Tableau I. | | Tableau II. | |
|---|---|---|---|
| ° | | ° | |
| 293 | 93 | 341 | 748 |
| 304 | 125 | 342 | 771 |
| 320 | 268 | 343 | 814 |
| 331,5 | 528 | 342 | 786 |
| 337 | 682 | 341 | 757 |
| 344,5 | 946 | 343,2 | 834 |
| 350,5 | 1198 | 343,5 | 846 |
| 355,5 | 1593 | 342,5 | 808 |
| 358,2 | 1738 | 341 | 750 |
| 359,1 | 1813 | 343 | 846 |
| 361,5 | 2013 | 341 | 746 |
| 376 | *4880* | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pour | 341° | on a | 748mm | 757mm | 750mm | 746mm |
| » | 342 | » | 771 | 786 | | |
| » | 343 | » | 814 | 846 | | |

M. Jarry trouve à :

| | |
|---|---|
| 273° | 12mm |
| 282,4 | 20 |
| 284,8 | 22 |
| 286 | 26 |
| 288,4 | 37 |
| 293 | 50 |
| 301 | 84 |
| 309,8 | 150 |
| 314,5 | 202 |

A la même température 293° les nombres d'Isamb de M. Jarry sont bien différents : 93mm et 50mm.

Bertrand ([1]), dans sa *Thermodynamique*, met, à cô nombres trouvés par Isambert, ceux que fourniss formule de Dupré, à trois constantes,

$$\log p = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \log T, \tag{1}$$

et les deux formules plus ingénieuses qu'il a trouvée même, dans lesquelles il n'y a plus que deux consta

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}, \tag{2}$$

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}. \tag{3}$$

| Température absolue. | Pression en millimètres: Isambert. | formule (1). | formule (2). | form |
|---|---|---|---|---|
| 293° | 93mm | 93mm | 93mm | 9 |
| 304 | 125 | 182,02 | 176,02 | 17 |
| 320 | 528 | 430,73 | 413,12 | 40 |
| 331,5 | 682 | 743,13 | 716,07 | 70 |
| 337 | 946 | 946,05 | 917,45 | 91 |
| 344,5 | 1198 | 1290,40 | 1207,64 | 126 |
| 350,5 | 1593 | 1630,34 | 1623,26 | 162 |
| 358,2 | 1738 | 1737,97 | 1738 | 173 |
| 376 | 4880 | 3874,40 | 4203,10 | 427 |

([1]) *Thermodynamique*, p. 293 et suiv.

ertrand remarque que ce Tableau présente les écarts plus forts pour $T = 304^\circ$ et pour $T = 320^\circ$ ; mais nbert, dans sa Thèse, donne pour $T = 320^\circ$ le abre $268^{mm}$ et non $528^{mm}$ ; j'ai appliqué la formule de peyron aux nombres choisis pour déterminer les contes

| | |
|---|---|
| 293°........................... | $93^{mm}$ |
| 358°,2......................... | $1738^{mm}$ |

i obtenu $4^{Cal},503$, valeur très éloignée de celle que rnit le résultat expérimental, $11^{Cal},580$. Les constantes t pour la formule (1)

$$\alpha = 53,4991955,$$
$$\beta = 3,6332915,$$
$$\gamma = 1,1744204;$$

ır la formule (2)

$$\lambda = 77,366,$$
$$G = 8,62599;$$

ır la formule (3)

$$\lambda = 44,012,$$
$$G = 9,03739.$$

c les autres nombres d'Isambert, on obtient :

| Température absolue. | Pression. | | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|---|
| ° | mm | | Cal |
| 293......... | 93 | | 4,503 |
| 304......... | 125 | | |
| 304......... | 125 | | 17,336 |
| 320......... | 528 | Bertrand | |
| 304......... | 125 | | 9,177 |
| 320......... | 268 | Thèse Isambert | |
| 304......... | 182 | formule (1) | 10,345 |
| 320......... | 430 | | |
| 304......... | 176 | formule (2) | 10,239 |
| 320......... | 413 | | |
| 320......... | 528 | | 4,672 |
| 331,5....... | 682 | | |

| Température absolue. | Pression. | Chaleur de fixation. |
|---|---|---|
| ° | mm | Cal |
| 320......... | 268 | 17,051 |
| 331,5....... | 682 | |
| 331,5....... | 682 | 3,039 |
| 342......... | 786 | |
| 342......... | 786 | 11,762 |
| 350,5....... | 1198 | |

Cette dernière valeur (11,762) est la seule qui s'approche du résultat expérimental.

En prenant la pression la plus faible correspondant à 341° et la pression la plus forte correspondant à 343°, on a :

| | | |
|---|---|---|
| 341°............ | 746mm | 15Cal,457 |
| 343°............ | 846mm | |

La pression la plus forte correspondant à 341° et la plus faible correspondant à 343° :

| | | |
|---|---|---|
| 341°............ | 757mm | 8Cal,402 |
| 343°............ | 814mm | |

La moyenne des quatre pressions trouvées correspondant à 341° et à 343° :

| | | |
|---|---|---|
| 341°............ | 751mm | 11Cal,576 |
| 343°............ | 830mm | |

Ce nombre est presque égal au résultat thermochimique 11Cal,580.

Je me suis demandé si la formule de Clapeyron ne relierait pas les nombres d'Isambert à ceux de M. Jarry.

J'ai cherché la pression à 0° ou 273° en prenant pour la valeur 11Cal,576 :

$$\mathrm{L}\frac{830}{x} = 11,576\,\frac{70 \times 425 \times 0,765 \times 1,293}{343 \times 273 \times 10333};$$

*j'ai obtenu*, pour $x$, 10mm,5.

l. Jarry trouve expérimentalement 12^mm à la même pérature, c'est-à-dire presque le même nombre; il n'a ié la dissociation du composé qu'à des températures ivement basses. Isambert l'avait suivie à des tempéres plus élevées; la formule de Clapeyron s'appliait exactement aux deux séries de nombres trouvés avait moins d'incertitude dans les températures et les ions indiquées; les expériences de M. Jarry paraissent este meilleures :

| | ° | mm | Cal |
|---|---|---|---|
| Avec | 273....... | 17 | on a 8,291 |
| » | 282,4..... | 20 | |
| » | 273....... | 12 | » 7,904 |
| » | 284,8..... | 22 | |
| » | 273....... | 12 | » 9,190 |
| » | 286....... | 26 | |
| » | 273....... | 12 | » 8,942 |
| » | 288,4..... | 37 | |
| » | 273....... | 12 | » 8,972 |
| » | 293....... | 50 | |
| » | 273....... | 12 | » 11,376 |
| » | 301....... | 84 | |
| » | 273....... | 12 | » 11,487 |
| » | 309,8..... | 150 | |
| » | 273....... | 12 | » 11,560 |
| » | 314,5..... | 202 | |

our 282°,4 et 20^mm, avec

| ° | | mm | Cal |
|---|---|---|---|
| 286 | et | 26............ | 11,649 |
| 288,4 | | 37............ | 16,150 |
| 293 | | 50............ | 14,155 |
| 301 | | 84............ | 13,029 |
| 309,8 | | 150............ | 9,560 |
| 314,5 | | 202............ | 12,662 |

Pour 286° et 26mm, avec

| | | | |
|---|---|---|---|
| 293° | et | 50mm........... | 15Cal,492 |
| 301 | | 84........... | 13,319 |
| 309,8 | | 150........... | 12,941 |
| 314,5 | | 202........... | 12,805 |

Pour 288°,4 et 37mm, avec

| | | | |
|---|---|---|---|
| 293° | et | 50mm........... | 11Cal,046 |
| 301 | | 84........... | 11,179 |
| 309,8 | | 150........... | 11,565 |
| 314,5 | | 202........... | 9,272 |

Pour 301° et 84mm, avec

| | | | |
|---|---|---|---|
| 309°,8 | et | 150mm........... | 12Cal,43- |
| 314,5 | | 202........... | 12,176 |

Pour 309°,8 et 150mm, avec

| | | | |
|---|---|---|---|
| 314°,5 | et | 202mm........... | 12Cal,004 |

En prenant la moyenne des sept derniers résultats, l'on a

11Cal,339;

si l'on prend la moyenne des six de ces résultats qu paraissent plus justes que 9,272, l'on a

11Cal,734;

la moyenne de ces deux moyennes (11Cal,536) égale résultat expérimental.

La formule de Clapeyron montre qu'il y a, dans Tableau de M. Jarry, des erreurs d'expériences, mais b moins grandes que dans celui d'Isambert : elle met sur

ici en évidence l'importance du choix des températures et des tensions pour calculer les constantes de la formule de Dupré et de celles de Bertrand. Or, dans la plupart des cas, pour le chlorure d'argent ammoniacal comme pour le chlorure de zinc, par exemple, ce sont les températures et les tensions les moins exactes qui ont été choisies par Bertrand.

Que résulte-t-il de ce qui précède?

1° Les sels haloïdes combinés avec l'ammoniac et les amines donnent, par la formule de Clapeyron, des résultats certainement plus satisfaisants que le carbonate de chaux.

2° Cependant, dans la plupart des cas, comme le phénomène de dissociation est extrêmement lent, les mesures de tension publiées n'ont pas une exactitude suffisante.

3° Les mesures de température, pour les raisons qu'en a données Isambert, sont souvent aussi un peu incertaines.

4° Les écarts les plus considérables se remarquent presque toujours pour les températures extrêmes, surtout lorsque, pour ces températures, la tension est beaucoup plus faible, ou bien beaucoup plus forte que la pression atmosphérique. Ce fait tient peut-être simplement à des fuites à peu près inévitables des appareils, lorsque l'expérience se prolonge.

Désirant reprendre cette étude, je me suis adressé à une série de sels haloïdes dont les combinaisons ammoniacales n'avaient pas encore été décrites. Je pensais que les sels haloïdes du lithium ne manqueraient pas d'en fournir un grand nombre, étant données, d'une part, les analogies de ce métal avec les alcalino-terreux et, d'autre part, sa monovalence qui le rapproche de l'argent.

Je me suis attaché spécialement :

A opérer avec des sels haloïdes parfaitement purs et secs, à mesurer les températures avec exactitude et à les main-

enir constantes pendant plusieurs heures, quelquefois pendant plusieurs jours;

A lire les tensions au cathétomètre, en les choisissant de préférence au voisinage de la pression atmosphérique;

Enfin, à déterminer les chaleurs de formation avec toutes les précautions possibles et notamment en tenant compte de l'état de combinaison réel de la substance dissoute, laquelle n'a jamais exactement, puisqu'elle est dissociable, la composition normale.

### I. — Chlorure de lithium et ammoniac.

Bien sec et bien pur, le chlorure de lithium forme avec l'ammoniac quatre composés.

*Préparation du chlorure.* — Ce chlorure s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate.

J'ai pris du carbonate de lithium déjà purifié. Je l'a dissous (1) dans l'eau traversée par un courant de gaz carbonique. La solution portée à l'étuve donne des cristaux qui achèvent de se dessécher sur une plaque poreuse. Après deux cristallisations successives, l'analyse (par le sulfate) a fourni les résultats suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $0^{gr},2089$ | de carbonate contenaient | $0^{gr},0843$ | de lithine. |
| $0^{gr},3384$ | » | $0^{gr},1362$ | » |

c'est-à-dire :

40,18 et 40,26 pour 100.
Moyenne 40,22 pour 100.

Théoriquement, il faudrait 40,54 pour 100.

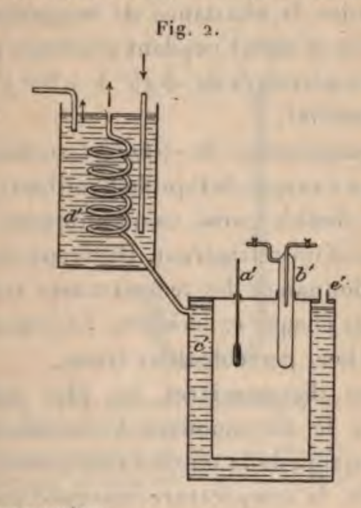
C'est ce carbonate que j'ai pris pour toutes les combinaisons obtenues avec l'ammoniac et les amines.

Je l'ai dissous dans l'acide chlorhydrique pur; j'ai évap la solution et, après l'avoir filtrée, je l'ai versée dans flacon taré et jaugé d'avance. Le flacon plongeant dan

(1) $25^{gr}$ de carbonate se dissolvent facilement dans un litre.

in d'huile chauffé, j'ai fait passer dans la solution : bord un courant d'H sec et pur, puis, dès que les cristaux apparaissaient, un courant d'acide chlorhydrique n sec. Les cristaux se déposaient lorsque la température bain d'huile était voisine de +180°. Les cristaux une s formés et secs, pendant que le ballon se refroidissait, courant d'azote, bien sec aussi, chassait les dernières

Fig. 2.




a' thermomètre,
b' tube contenant le corps soumis à l'expérience,
c' enveloppe contenant le liquide,
d' serpentin et réfrigérant,
e' ouverture pour introduire le liquide.

ces d'acide chlorhydrique. L'augmentation du poids du lon indiquait exactement le poids de chlorure formé; tenais compte évidemment de la différence provenant ce que le ballon était pesé, d'abord plein d'air, puis in d'ammoniac.

*Propriétés.* — Le chlorure ainsi obtenu est blanc, très iquescent et se détache difficilement du ballon. Dans mélange réfrigérant, il absorbe très rapidement l'ammoniac; vers 180°, il abandonne tout l'ammoniac absorbé

(on retrouve en effet le même poids de chlorure qu'avant l'absorption). Il se présente alors à l'état de poussière fine et très poreuse, peut se combiner avec les amines, jouit d'une réversibilité que la moindre variation de température met en évidence.

*Appareils pour obtenir des températures constantes pendant un temps assez long.* — Deux étuves m'ont permis de garder la constance de température pendant plusieurs heures et même pendant plusieurs jours.

Pour les températures de +10° à +60° j'ai eu recours à l'étuve d'Arsonval.

Pour les températures de +60° et au-dessus, j'ai employé une étuve à vapeur de liquide bouillant (*fig.* 2), étuve cylindrique à double paroi, communiquant avec un serpentin entouré d'un réfrigérant. Différents mélanges d'alcool et d'eau donnaient des températures assez variées et constantes pour chaque expérience. Le couvercle de cette étuve est mobile et percé de deux trous.

J'ai pris les thermomètres les plus précis possible et quelquefois le thermomètre à centièmes de degré. Comme la constance de la tension était généralement assez lente à s'établir, la température marquée par le thermomètre était bien celle du composé qui se dissociait.

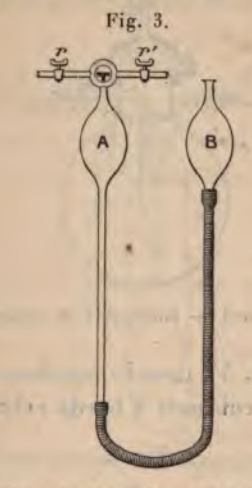
*Appareil pour faire le vide.* — J'ai modifié un peu la pompe d'Alvergniat dont Isambert s'était servi pour mesurer les tensions de dissociation.

Je me suis fait faire des pompes plus petites (*fig.* 3); le robinet à trois voies se maniait mieux et deux robinets étaient supprimés, ce qui diminuait les fuites; des tubes en plomb étaient mastiqués à la pompe, l'un communiquant avec le corps à étudier, l'autre avec un laveur contenant de l'acide sulfurique et dont la différence de poids indiquait le gaz sorti à chaque expérience. Une règle graduée entre les deux branches de la pompe était lue par un cathétomètre dont le vernier accusait les $\frac{1}{20}$ de millimètre.

*Appareil contenant le chlorure dissociable.* — Quant à l'appareil contenant le chlorure dissociable, j'ai dû le modifier plusieurs fois.

J'avais pris d'abord un flacon à deux tubulures; il pré-

Fig. 3.




R robinet à trois voies mettant directement en communication la boule A et le composé dissociable;
r' robinet permettant la sortie du gaz, r la rentrée;
B boule mobile reliée au tube en verre de la boule A par un tube de caoutchouc.

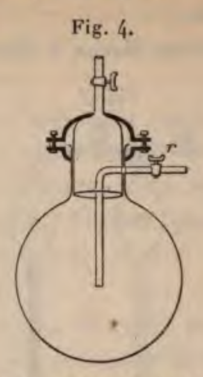
sentait deux inconvénients : comme le chlorure était très déliquescent, le changement de bouchon suffisait pour que le corps fût altéré; de plus, le chlorure ammoniacal, le premier étudié, $LiCl, 4AzH^3$, avait, à la température du laboratoire, une tension de dissociation supérieure à la pression atmosphérique : il fallait attacher le bouchon avec des fils de fer.

Je remplaçais le ballon à deux tubulures par le ballon dont Chancel s'était servi pour la mesure des densités, j'y ajoutais un robinet sur le tube latéral et un collier pour fixer le bouchon (*fig.* 4).

Le composé s'altérait encore, le collier étant insuffisant; de plus, il était assez difficile de faire tourner le

bouchon intérieur pour ouvrir ou fermer la communication avec la source de gaz. J'ai eu alors recours à l'appa-

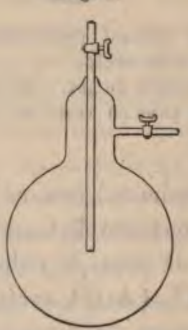
Fig. 4.




Ballon Chancel. — Robinet *r* et collier ajoutés.

reil ci-dessous (*fig.* 5), dont le bouchon n'est plus mobile et qui porte deux robinets à bords relevés (robinets que

Fig. 5.



M. Joannis a bien voulu me faire connaître), ce qui permet de les mieux fixer au ballon.

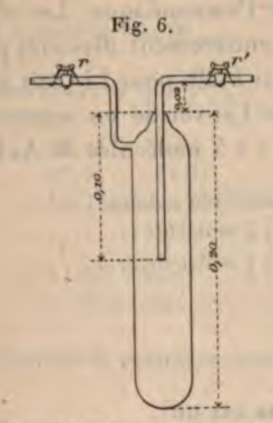
Les pesées se faisaient très facilement; on pouvait interrompre ou rétablir à volonté le passage du gaz; la tension du composé restait constante pendant plusieurs heures.

Sous cette forme pourtant, il ne pouvait pas entrer dans *les deux* étuves; il n'y avait plus qu'à adopter (*fig.* 6) la

forme du tube à essai, mais l'ébullition y devenait plus difficile; un fil de platine introduit dans le tube a fait disparaître ce dernier inconvénient.

*Gaz ammoniac sec et pur.* — Je préparais d'abord le gaz ammoniac par le chlorhydrate et la chaux : une bombe

Fig. 6.




$r$, $r'$ robinets de verre à bords relevés et placés horizontalement.

à ammoniac liquéfié m'a fourni ensuite tout le gaz nécessaire. Celui-ci, pour arriver sur le chlorure, traversait un flacon laveur à mercure et trois colonnes à potasse caustique. Entre l'appareil contenant le composé et le tube amenant le gaz en dehors du laboratoire, se trouvait un tube à potasse fondue, afin que la moindre trace de vapeur d'eau ne pût se fixer sur le composé.

*Dosages.* — J'ai dosé le lithium du chlorure comme celui du carbonate, c'est-à-dire par le sulfate; l'ammoniac de deux manières : par le procédé alcalimétrique et par une simple pesée du sulfate d'ammoniaque obtenu à la sortie de la pompe.

*Chaleur de dissolution de* LiCl *dans l'eau.* — J'ai pris du chlorure de lithium dont l'analyse indiquait 35,20 pour 100 de lithine au lieu de 35,29 pour 100 que demandait la théorie. J'ai versé $2^{gr},325$ de ce chlorure dans $220^{cc}$ d'eau.

La masse en eau du calorimètre et du thermomètre était $6^{gr},99$; la chaleur de dissolution moléculaire ($4^{lit}$) a été $8^{Cal},427$. Thomson (¹) avait déjà trouvé 8,40.

*Action de* LiCl *en dissolutions étendues sur l'ammoniaque.* — En dissolutions étendues, le chlorure de lithium est sans action sur l'ammoniaque. Les chlorures ammoniacaux sont donc entièrement dissociés par une quantité d'eau correspondant à $2^{lit}$ pour Li (soit $4^{lit}$ pour LiCl, et $2^{lit}$ pour $AzH^3$). Je l'ai vérifié en ajoutant à LiCl ($4^{lit}$), successivement de 1 à 5 molécules de $AzH^3$ ($2^{lit}$).

| | | |
|---|---|---|
| La première molécule a donné | | + 0,067 |
| La deuxième | $\frac{1}{2}$ molécule | − 0,057 |
| | $\frac{1}{2}$ molécule | − 0,060 |
| La troisième | | + 0,052 |
| La quatrième | | + 0,050 |
| La cinquième | | + 0,007 |

L'effet thermique est nul.

LiCl, $AzH^3$. — Ce composé, blanc, peu volumineux, se forme toutes les fois que l'on fait absorber $AzH^3$ par LiCl rigoureusement pur et sec, à une température supérieure à +85°, à la pression atmosphérique, ou bien que l'on maintient les composés qui suivent à plus de +85°, en laissant l'ammoniac se dégager.

Trois expériences m'ont donné sa chaleur de dissolution moléculaire ($6^{lit}$).

*Première expérience* à + 12° :

| | | |
|---|---|---|
| $0^{gr},946$ | LiCl | d'après l'analyse de la solution |
| $0^{gr},336$ | $AzH^3$ | |

formule du composé :

$$LiCl\quad 0,9\,AzH^3$$

ou

LiCl, $AzH^3$ + 0,1 LiCl .................. + $5^{Cal},333$

(¹) Berthelot, *Thermochimie*, t. II, p. 218.

*Deuxième expérience* à $+14^{\circ}$ :

| | |
|---|---|
| $1^{gr},636$ | $LiCl$ |
| $0^{gr},661$ | $AzH^3$ |
| $LiCl, 1,01\ AzH^3$ | |

ou

$LiCl, AzH^3 + 0,02\ LiCl, 2AzH^3$ ......... $+ 5^{Cal},407$

*Troisième expérience* à $+13^{\circ},5$ :

| | |
|---|---|
| $1^{gr},28$ | $LiCl$ |
| $0^{gr},62$ | $AzH^3$ |
| $LiCl, 1,20\ AzH^3$ | |

ou

$LiCl, AzH^3 + 0,25\ LiCl, 2AzH^3$ ......... $+ 5^{Cal},333$

Moyenne .......... $+ 5^{Cal},358$

Le calcul s'achève de la manière suivante :

| | Cal |
|---|---|
| $LiCl$ sol. + Aq .................. | 8,427 |
| $AzH^3$ gaz. + Aq ................. | 8,8 |
| | 17,227 |
| $LiCl, AzH^3$ sol. + Aq ............ | 5,358 |
| | 11,869 |

pour chaleur de fixation de la première molécule de $AzH^3$ sur le chlorure.

Les tensions de dissociation ont été mesurées avec soin pour quatre températures.

| Température absolue. | Tension correspondante. |
|---|---|
| ° | mm |
| + 361 | 256 |
| + 369 | 367 |
| + 382,2 | 646 |
| + 392 | 975 |

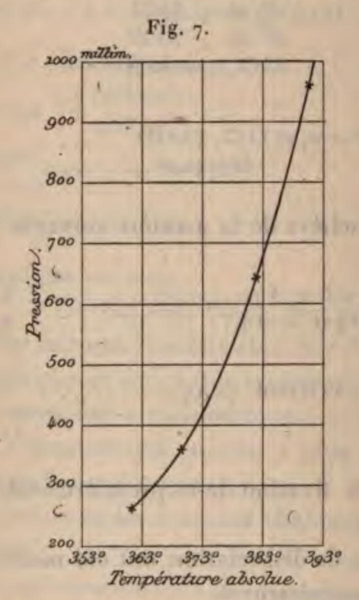
Appliquée à ces températures et à ces tensions, la for-

mule de Clapeyron donne :

| | | |
|---|---|---|
| de 361° à 369° | ...................... | 11^Cal,869 |
| » à 382,2 | ...................... | 11,922 |
| » à 392 | ...................... | 11,956 |
| 369 à 382,2 | ...................... | 11,928 |
| 382 à 392 | ...................... | 11,982 |

nombres bien concordants avec le résultat expérimental ; le rapport $\frac{Q}{T} = 0,031$, et l'on a la courbe suivante (*fig.* 7) :

Fig. 7.




LiCl, 2AzH³. — Corps blanc, peu volumineux aussi. Il se produit toutes les fois que l'on fait absorber $AzH^3$ par LiCl entre + 60° et + 85°, ou bien en maintenant les composés suivants entre ces deux températures.

Sa chaleur de dissolution moléculaire ($8^{lit}$) est $+2^{Cal},668$; elle a été donnée à $+18°,5$, par le composé LiCl, $2AzH^3$ contenant $1^{gr},70$ LiCl et $1^{gr},36$ $AzH^3$ (analyse de la solution).

D'où

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq | 8,427 |
| $2AzH^3$ gaz. + Aq | 17,6 |
| | 26,027 |
| LiCl, $2AzH^3$ sol. + Aq | 2,668 |
| | 23,359 |
| pour chaleur de fixation de $2AzH^3$ sur LiCl; et comme une molécule de $AzH^3$ donne... | 11,869 |
| il reste | +11,490 |

pour la fixation de la seconde molécule; ce nombre est très voisin du précédent, quoiqu'un peu plus faible.

Les tensions de dissociation ont été encore mesurées pour quatre températures.

| Température absolue. | Tension en millimètres. |
|---|---|
| 341°,8 | 373 |
| 350 | 558 |
| 356 | 739 |
| 362,2 | 980 |

Par la formule de Clapeyron on a, de

| | Cal |
|---|---|
| + 341°,8 à 360°, | 11,628 |
| 341,8 à 356 | 11,643 |
| » 362,2 | 11,617 |
| 350 à 356 | 11,546 |
| » 362,2 | 11,583 |
| 356 à 362,2 | 11,601 |

nombres encore concordants avec le résultat expérimental 11,490.

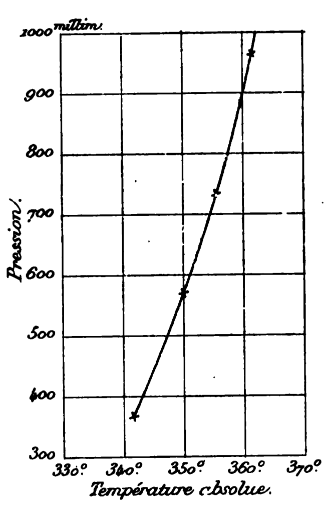
$\frac{Q}{T} = 0,032$, d'où la courbe des tensions (*fig.* 8) :

LiCl, $3AzH^3$. — Blanc et plus volumineux que les deux précédents, il se forme entre + 15° et + 60°. C'est celui que j'ai pu étudier avec le plus de soins afin d'établir la concordance presque parfaite entre les résultats que l'on

obtient, soit par la Thermochimie, soit par les formules de Clapeyron, de Dupré et de Bertrand.

J'avais d'abord préparé le composé $LiCl, 4AzH^3$; je l'ai laissé se dissocier en continuant à faire passer l'ammoniac

Fig. 8.




sur le composé maintenu à une température variant entre $+15°$ et $+18°$.

J'ai opéré sur $2^{gr},81$ de composé qui contenait (d'après l'analyse de la solution)

$$1^{gr},28\ LiCl, \quad 1^{gr},53\ AzH^3,$$

ce qui conduit à la formule

$$LiCl, 2,99AzH^3,$$

ou

$$LiCl, 3AzH^3 + 0,01\ LiCl, 2AzH^3;$$

la température étant $+13°,5$, j'ai obtenu pour chaleur de

dissolution moléculaire ($10^{lit}$) + $0^{Cal},372$.

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq | 8,427 |
| 3 $AzH^3$ gaz. + Aq | 26,4 |
| | 34,827 |
| LiCl, 3 $AzH^3$ sol. + Aq | 0,372 |
| | 34,455 |
| pour chaleur de fixation de 3 $AzH^3$ sur LiCl, et comme les deux premières molécules de $AzH^3$ donnent | 23,359 |
| il reste | 11,096 |

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

Dans quatre séries d'expériences j'arrivai aux mêmes tensions de dissociation

| mm | | ° |
|---|---|---|
| 320 | à | + 316 |
| 473 | à | + 323 |
| 790 | à | + 333 |

En me servant de ces trois nombres j'ai calculé les constantes de la formule de Dupré $\log p = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \log T$. Appliquée à la dissociation de LiCl, 3 $AzH^3$,

$$\alpha = -2328,76863,$$
$$\beta = 1,05094,$$
$$\gamma = 7,24765$$

En prenant seulement les pressions $320^{mm}$ et $790^{mm}$ correspondant aux temp. + 316° et + 432°, j'ai aussi calculé les constantes de la formule de Bertrand :

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},$$
$$\lambda = 83,182,$$
$$\text{et } G = 9,1387721.$$

J'ai cherché avec ces deux formules et celle de Clapeyron les tensions qui devaient correspondre à des températures inférieures et supérieures. J'ai obtenu :

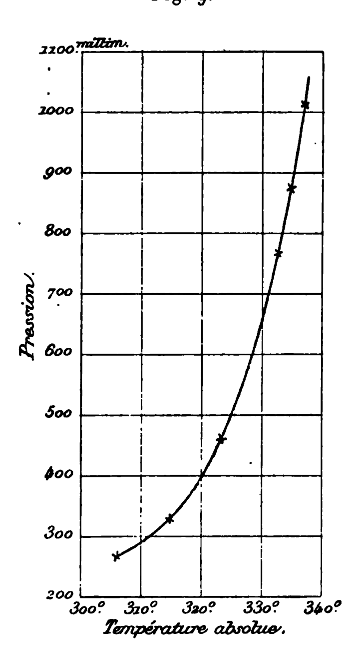
A + 30°,8 par la formule de Clapeyron, $177^{mm}$.

A + 306° par les formules de Dupré et Bertrand la même tension, $177^{mm}$.

A + 338° par les mêmes formules $1011^{mm}$.

Les mesures directes ont fourni les deux mêmes tensions


Fig. 9.




à ces mêmes températures. Avec les températures et les tensions suivantes à :

| ° | mm |
|---|---|
| + 305,8 | 177 |
| 316 | 320 |
| 323 | 473 |
| 333 | 790 |
| 335,2 | 882 |
| 338 | 1011 |

la formule de Clapeyron donne de

| | | | Cal |
|---|---|---|---|
| $+305°,8$ | à | $+316°$ | 11,11 |
| 316 | à | 323 | 11,27 |
| » | | 333 | 11,07 |
| 323 | à | 333 | 10,92 |
| 333 | à | 335,2 | 11,08 |
| 333 | à | 338 | 11,01 |

nombres très rapprochés du résultat expérimental 11,096.

$\frac{Q}{T} = 0,033$. — Deux expériences, une seule même, bien faites au voisinage de 760mm suffisent pour tracer la courbe de dissociation (*fig.* 9); on trouvera facilement par le calcul tous les points de la courbe que l'on voudra.

$LiCl, 4AzH^3$. — C'est le composé saturé et je n'ai pas obtenu de combinaison telle que $LiCl, 5AzH^3$, même en employant l'ammoniac liquéfié.

Le chlorure absorbe rapidement 4 molécules de gaz ammoniac à la température de (— 18°) obtenue par un mélange de glace et de sel marin et donne un composé blanc très volumineux.

J'ai préparé plus de cent fois ce composé :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,9 gr de chlorure | absorbaient | 29,825 gr d'$AzH^3$; | pour $4AzH^3$ il aurait fallu | 33,44 gr |
| 7,317 | » | 10,819 | » | 11,68 |
| 2,375 | » | 3,15 | » | 3,80 |
| 1,185 | » | 1,775 | » | 1,81 |
| ,295 | » | 2, | » | 2,08 |
| ,99 | » | 3,16 | » | 3,20 |
| ,975 | » | 1,53 | » | 1,56 |
| ,98 | » | 3,16 | » | 3,27 |
| ,03 | » | 3,21 | » | 3,28 |
| ,08 | » | 1,46 | » | 1,60 |

L'ammoniac chassé par un courant d'azote sec pendant que j'élevais la température du composé, je retrouvais le même poids de chlorure.

La chaleur de dissolution de $LiCl, 4AzH^3$ à $+11°$ dans

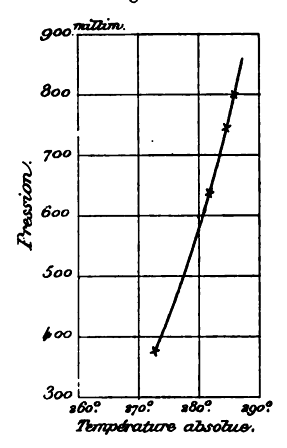
10^lit est $+ 0^{Cal},245$; elle a été fournie par un corps de formule $LiCl, 3,99 AzH^3$ contenant à l'analyse de la solution $1^{gr},86$ de chlorure et $2^{gr},97$ d'$AzH^3$.

D'où

| | Cal |
|---|---|
| $LiCl$ sol. + Aq | 8,427 |
| $4 AzH^3$ gaz. + Aq | 35,2 |
| | 43,627 |
| $LiCl, 4 AzH^3$ sol. + Aq | 0,245 |
| | 43,382 |
| pour fixation des 4 molécules de $AzH^3$ sur $LiCl$, les 3 premières molécules dégagent | 34,455 |
| Il reste | 8,927 |

pour chaleur de fixation de la quatrième molécule.

Fig. 10.




Les tensions de dissociation (¹) observées expérimentalement sont, à :

| | mm |
|---|---|
| + 273° | 384 |
| 282 | 640 |
| 285,74 | 754 |
| 287,5 | 800 |

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVII, p. 369.

ce qui donne, de

| | |
|---|---|
| | Cal |
| $+273°$ à $282°$ .................. | $+8,647$ |
| 273 à 285,74 .............. | 8,927 |
| 273 à 287,5 ................ | 8,597 |
| 282 à 287,5 ................ | 8,285 |

Le rapport $\frac{Q}{T} = 0,03$. La *fig.* 10 représente la courbe de dissociation.

Les quatre molécules d'$AzH^3$ fixées dégagent successivement :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Cal | | Cal |
| Première.... | 11,869 | avec la variation d'entropie ..... | 0,031 |
| Deuxième ... | 11,490 | » | 0,032 |
| Troisième ... | 11,096 | » | 0,033 |
| Quatrième... | 8,927 | » | 0,031 |
| Total ....... | 43,382 | | |

La variation d'entropie est presque la même, mais la chaleur dégagée diminue à mesure que de nouvelles molécules s'ajoutent; en même temps la stabilité du composé diminue et les tensions deviennent plus grandes pour une même température. La formule de Clapeyron donne constamment des résultats qui concordent avec les données thermochimiques directes.

## II. — Bromure de lithium et ammoniac.

Comme le chlorure de lithium, le bromure rigoureusement pur et sec se combine avec le gaz ammoniac. J'ai obtenu les quatre composés suivants :

$LiBr, AzH^3$,
$LiBr, 2AzH^3$,
$LiBr, 3AzH^3$,
$LiBr, 4AzH^3$.

*Préparation du bromure.* — J'ai dissous le carbonate de lithium dans l'acide bromhydrique pur. Une fois la solution évaporée et filtrée, je l'ai versée dans un ballon

taré d'avance. Le ballon, mis dans un bain d'huile chauffée, est d'abord traversé par un courant d'hydrogène sec, puis, quand les cristaux commencent à apparaître, c'est-à-dire encore vers $+180^\circ$, par un courant d'HBr pur et sec. (J'obtenais un courant d'HBr constant par l'action de l'acide métaphosphorique sur le bromure de sodium ou le bromure de potassium.)

Quand le ballon se refroidit, un courant d'azote sec chasse les dernières traces d'acide bromhydrique. Une seconde pesée indique le poids de bromure produit.

*Propriétés.* — Ce bromure est très déliquescent, plus déliquescent que le chlorure et blanc comme lui; il absorbe aussi très facilement l'ammoniac. La dissociation de ses composés ammoniacaux a été étudiée avec les mêmes appareils que ceux des chlorures correspondants. L'étude en est cependant plus difficile. J'ai mis toute une année pour l'achever. J'ai dû attendre quelquefois jusqu'à trente-six heures consécutives avant d'arriver à la constance de la tension à déterminer. Les résultats les plus concordants sont bien ceux qui vont de pair avec les données thermochimiques expérimentales.

*Dosages.* — Le lithium du bromure est dosé à l'état de sulfate.

L'$AzH^3$ dégagé est connu par la différence de poids du laveur à sulfate qui est entre la pompe et l'air extérieur.

L'$AzH^3$, dans les expériences calorimétriques, est dosé par le procédé alcalimétrique.

$LiBr, AzH^3$. — Ce composé se produit lorsque l'on fait passer le gaz ammoniac sur le bromure de lithium au-dessus de $+95^\circ$, ou si l'on décompose à cette même température les combinaisons suivantes. Il forme une masse de cristaux incolores plus volumineuse que le bromure.

Sa chaleur de dissolution ($5^{lit}$) est de $+6^{Cal},857$; elle a été donnée par $6^{gr},09$ du composé contenant à l'analyse :

$5^{gr},36$ LiBr,

$0^{gr},73$ $AzH^3$, de formule par conséquent LiBr, 0,69 $AzH^3$ ou LiBr, $AzH^3$ + 0,43 LiBr.

La chaleur de dissolution de LiBr anhydre trouvée par M. Bodisko (1) est de $11^{Cal},35$; je l'ai vérifiée en versant $3^{gr},70$ de bromure bien sec dans $200^{cc}$ d'eau.

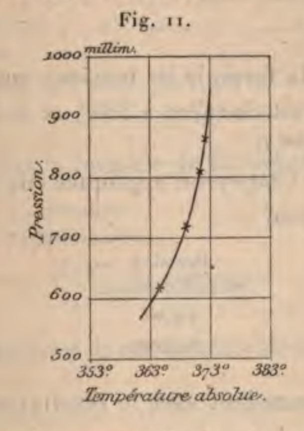
D'où

| | Cal |
|---|---|
| LiBr sol. + Aq.............. | 11,35 |
| $AzH^3$ gaz + Aq.............. | 8,8 |
| | 20,15 |
| LiBr, $AzH^3$ sol. + Aq........ | 6,857 |
| Il reste............. | +13,293 |

pour chaleur de fixation de $AzH^3$ sur LiBr, nombre plus élevé que celui que donne $AzH^3$ sur LiCl ($+11^{Cal},857$) et voisin de ceux fournis par les amines, entre autres la méthylamine (2), l'éthylamine, etc.

Au-dessus de $+97°$ ce composé ammoniacal fond et

Fig. 11.




reste liquide jusqu'à $+170°$; il abandonne entre $+170°$ et $+180°$ tout l'ammoniac absorbé : on obtient en effet le poids du bromure initial.

Lorsque le composé est à l'état liquide, si on le laisse

(1) *Berichte*, p. 219; 1889.
(2) *Voir pages suivantes*

refroidir, il devient sirupeux et reste dans cet état à froid contenant seulement quelques cristaux de bromure provenant de la décomposition d'un peu de bromure ammoniacal. Dans cet état spécial sa chaleur de dissolution ($6^{lit}$) est, vers $+14°$, $+6^{Cal},961$; je l'ai obtenue par le composé $LiBr, AzH^3 + 0,17\ LiBr$, dont l'analyse accusait $5^{gr},40$ LiBr et $0^{gr},85$ $AzH^3$. On aurait

$$\begin{array}{r} \text{Cal} \\ 20,15 \\ -\ 6,961 \\ \hline +13,189 \end{array}$$

pour chaleur de fixation de $AzH^3$ sur LiBr.

Les tensions de dissociation s'établissent très lentement. Voici deux nombres de la courbe

| Température absolue. | Pression en millimètres. |
|---|---|
| $+368°,5$ ........................ | $730^{mm}$ |
| $+370°,5$ ........................ | $806^{mm}$ |

J'ai calculé par la formule les tensions que la dissociation du composé aurait données à 365° et à 372°, je trouve $627^{mm},8$ et $864^{mm},6$.

La formule de Clapeyron appliquée aux deux premières mesures donne pour

| Température absolue. | Pression en millimètres. | |
|---|---|---|
| $368°,5$ | $730^{mm}$ | $13^{Cal},379$ |
| $370°,5$ | $806^{mm}$ | |

nombre bien concordant avec le résultat expérimental.

Le rapport $\frac{Q}{T} = 0,036$. La *fig.* 11 représente la courbe de dissociation.

$LiBr, 2AzH^3$. — Ce composé, blanc et assez volumineux se produit entre $+87°$ et $+95°$ par l'action directe $AzH^3$ sur LiBr, ou bien en décomposant par la chaleur combinaisons suivantes entre ces limites de températu

Vers $+8^{\circ}$, sa chaleur de dissolution moléculaire ($8^{lit}$) est de $+3^{Cal},013$; elle a été donnée par $3^{gr},66$ du composé LiBr, 2,28 $AzH^3$ ou LiBr, 2 $AzH^3$ + 0,4 LiBr, 3 $AzH^3$; l'analyse accusant $2^{gr},50$ LiBr, $1^{gr},16$ $AzH^3$ (ce composé s'est dissous difficilement).

D'où

| | Cal |
|---|---|
| LiBr sol. + Aq | 11,35 |
| 2 $AzH^3$ gaz. + Aq | 17,6 |
| | 28,95 |
| LiBr, 2 $AzH^3$ sol. + Aq | 3,013 |
| Il reste | 25,937 |
| pour chaleur de fixation de 2 $AzH^3$ sur LiBr, et comme la première molécule dégage | 13,292 |
| | +12,644 |

est la chaleur de fixation de la seconde molécule.

Les tensions de dissociation trouvées expérimentalement sont à

| Température absolue. | Pression en millimètres. |
|---|---|
| $+358^{\circ}$ | $655^{mm}$ |
| $+363^{\circ},2$ | $847^{mm}$ |

ce qui donne, par la formule de Clapeyron :

| Température absolue. | Pression en millimètres. | | |
|---|---|---|---|
| $358^{\circ}$ | $655^{mm}$ | $12^{Cal},742$. | $\frac{Q}{T}=0,034$. |
| $363^{\circ},2$ | $847^{mm}$ | | |

Les autres tensions de dissociation déduites par le calcul sont à

| | |
|---|---|
| $365^{\circ}$ | $924^{mm},8$ |
| $360^{\circ},5$ | $741^{mm},8$ |

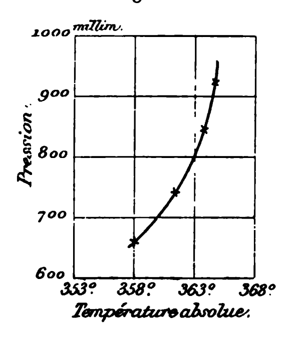
d'où la courbe (*fig.* 12) :

LiBr, 3 $AzH^3$. — Blanc et plus volumineux que le précédent, il se produit de la même manière entre $+71^{\circ},5$ et $+87^{\circ}$.

Vers $+18^{\circ}$ sa chaleur de dissolution moléculaire est

(pour $10^{lit}$) $+ 0^{Cal},287$; elle a été obtenue par $2^{gr},843$ contenant $1^{gr},729$ Li Br, $1^{gr},114$ $AzH^3$ de formule

Fig. 12.




Li Br, 3,30 $AzH^3$ ou Li Br, 3 $AzH^3$ + 0,5 Li Br, 4 $AzH^3$.

D'où

| | Cal |
|---|---|
| Li Br sol. + Aq............................... | 11,35 |
| 3 $AzH^3$ gaz + Aq............................... | 26,4 |
| | 37,75 |
| Li Br, 3 $AzH^3$ sol. + Aq............................... | 0,287 |
| | 37,463 |
| pour fixation des trois molécules de $AzH^3$ sur Li Br, et comme les deux premières molécules dégagent............................... | 25,937 |
| Il vient............................... | 11,526 |

pour chaleur de fixation de la troisième molécule

Les tensions de dissociation sont, à

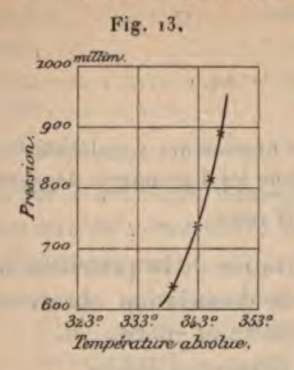
| Température absolue. | Pression en millimètres. |
|---|---|
| +340°............................... | $636^{mm}$ |
| +344°,8............................... | $807^{mm}$ |

ce qui conduit, en appliquant la formule de Clapeyron, à

| Température absolue. | Pression en millimètres. | | |
|---|---|---|---|
| 340° | $636^{mm}$ | $+11^{Cal},510.$ | $\frac{Q}{T} = 0,033,$ |
| 344°,8 | $807^{mm}$ | | |

A $+343°$ le calcul donne $738^{mm},9$; à $+347°$ le calcul donne $898^{mm},9$, d'où la courbe (*fig.* 13).

Fig. 13.




$LiBr, 4AzH^3$. — C'est un composé blanc, poreux, très volumineux. Il est saturé et je n'ai pu obtenir de combinaison plus ammoniacale même en employant $AzH^3$ liquéfié. On l'obtient très rapidement dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

Sa chaleur de dissolution moléculaire ($12^{lit}$) a été donnée par deux expériences.

*Première expérience :*

$$1^{gr},735\ LiBr,\quad 1^{gr},265\ AzH^3$$

à l'analyse, c'est-à-dire le composé de formule :

$$LiBr, 3,75\ AzH^3 \quad ou \quad LiBr, 4\ AzH^3 + 0,4\ (LiBr, 3\ AzH^3)$$

donne pour cette chaleur de dissolution $(-1,542)$ vers $16°$.

*Seconde expérience :*

$$1^{gr},594\ LiBr,\quad 1^{gr},156\ AzH^3$$

à l'analyse, c'est-à-dire le composé

$$LiBr, 3,7\ AzH^3 \quad ou \quad LiBr, 4\ AzH^3 + 0,4(LiBr, 3\ AzH^3)$$

a donné vers $15°,5$, $(-1,555)$. La moyenne des deux expériences est $(-1,548)$.

D'où

| | |
|---|---|
| LiBr sol. + Aq ........................... | 11,35 |
| 4 Az$H^3$ gaz + Aq ........................ | 35,2 |
| | 46,55 |
| LiBr, 4 Az$H^3$ sol. + Aq. .................. | (—.1,548) |
| | + 48,998 |
| pour chaleur de fixation des 4 molécules sur LiBr, et comme les 3 premières dégagent | + 37,743 |
| Il reste .................... | + 10,635 |

pour chaleur de fixation de la quatrième molécule.

Les tensions de dissociation observées à + 329° et à + 331°,25 sont 681$^{mm}$ et 760$^{mm}$.

La formule de Clapeyron donne

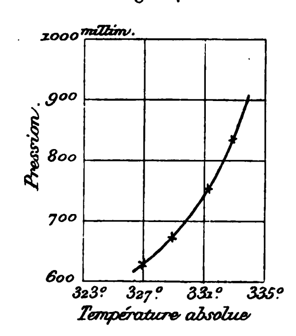
| Température absolue. | Pression en millimètres. | |
|---|---|---|
| 329°,00... | 681 | + 10$^{Cal}$,516 |
| 321$^d$,25... | 760 | |

$$\frac{Q}{T} = 0,32;$$

les tensions calculées sont, pour 327°, 617$^{mm}$ et pour 333°, 826$^{mm}$,8.

D'où la courbe (*fig.* 14) :

Fig. 14.




L'accord avec les données thermochimiques cherché est très satisfaisant dans tous les cas.

En résumé, les 4 molécules de $AzH^3$ fixées successivement sur LiBr dégagent :

| | Cal |
|---|---|
| Première | + 13,293 |
| Deuxième | + 12,644 |
| Troisième | + 11,526 |
| Quatrième | + 10,635 |
| Total | + 48,098 |

nombres supérieurs à ceux que donnent le chlorure et l'ammoniac, bien que du même ordre de grandeur.

La variation d'entropie pour

| | | |
|---|---|---|
| LiBr, $AzH^3$ | est | 0,036 |
| LiBr, $2AzH^3$ | » | 0,034 |
| LiBr, $3AzH^3$ | » | 0,033 |
| LiBr, $4AzH^3$ | » | 0,032 |

nombres assez voisins de ceux que fournissent les chlorures ammoniacaux, mais voisins aussi de ceux que donnent le chlorure et les amines.

### III. — Chlorure de lithium et amines.

Le chlorure de lithium rendu poreux par l'absorption du gaz ammoniac se combine facilement avec les amines; ce même chlorure, simplement sec et pur, mais qui n'a pas été préalablement combiné à l'ammoniac, n'absorbe que très lentement les gaz méthylamine et éthylamine ([1]), aussi pour les combinaisons avec les amines, n'ai-je employé que du chlorure poreux.

**Chlorure de lithium et méthylamine.** — La chaleur de dissolution du gaz méthylamine n'étant pas connue, j'ai dû la déterminer. J'ai préparé ce gaz par son chlorhydrate et la chaux, en prenant toutes les précautions nécessaires pour l'avoir bien sec et bien pur.

*Chaleur de dissolution de la méthylamine gazeuse.*

---

([1]) Pour ces expériences, comme pour toutes les autres sur les amines, je ne me suis servi que de caoutchouc noir; le caoutchouc ordinaire *était attaqué.*

— J'ai fait passer très lentement le gaz méthylamine, amené à la température du laboratoire, dans l'eau du calorimètre. La solution finale était assez étendue pour éviter toute perte.

J'ai obtenu ainsi $0^{Cal},5556$ pour la dissolution de $1^{gr},4615$ dans $500^{cc}$ d'eau, soit $+11^{Cal},78$ pour le poids moléculaire $= 31$ dans $10^{lit},605$ vers $+11°$; et 0,5668 pour la dissolution de $1^{gr},417$ dans $500^{cc}$ d'eau, soit $+12^{Cal},40$ pour le poids moléculaire $= 31$, dans $10^{lit},939$ vers $+13°$; la moyenne est $+12,09$.

D'autre part, une dissolution faite à l'avance de $AzH^2, CH^3$ dans $2^{lit}$ d'eau a été additionnée de quatre fois son volume d'eau pour passer à $AzH^2CH^3 = 10^{lit}$.

Dans une première expérience, $800^{cc}$ d'eau à $+12°,23$ ont été mélangés avec $200^{cc}$ d'une dissolution de méthylamine à $+11°,80$; les $200^{cc}$ contenaient $8^{gr},18$ de méthylamine; la température finale, toutes corrections faites, a été $+12°,1464$, ce qui donne, pour le poids moléculaire $= 31$, $+0^{Cal},035$.

Dans une seconde expérience, $800^{cc}$ d'eau à $+12°,52$ ont été mélangés avec $200^{cc}$ de la même dissolution de méthylamine à $+12°$; la température finale, toutes corrections faites, a été $+12°,4231$, ce qui donne, pour le poids moléculaire $= 31$, $+0^{Cal},045$.

La moyenne est $+0^{Cal},04$.

Il en résulte que $AzH^2CH^3$, gaz dissous dans $2^{lit}$ d'eau, dégage $12,89 - 0,04 = 12^{Cal},05$.

C'est ce nombre que j'ai employé dans les calculs qui suivent; il est d'ailleurs conforme aux analogies.

Le chlorure de lithium donne, avec la méthylamine, gazeuse ou liquéfiée, trois composés :

$$LiCl, AzH^2CH^3,$$
$$LiCl, 2AzH^2CH^3,$$
$$LiCl, 3AzH^2CH^3.$$

$LiCl, AzH^2CH^3$. — Ce composé se forme toutes les fois *que l'on* fait passer le gaz méthylamine sur le chlorure de

lithium poreux au-dessus de + 65°, ou bien en décomposant à cette température les combinaisons suivantes. C'est une masse blanche, poreuse, semblable aux composés ammoniacaux : sa chaleur de dissolution dans l'eau ($6^{lit}$) est vers 23°, $+6^{Cal},662$; elle a été donnée par $1^{gr},72$ du composé LiCl, 1,1 méthylamine contenant à l'analyse 0,77 méthylamine, 0,95 chlorure.

D'où

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq. | 8,427 |
| $AzH^2CH^3$ gaz + Aq. | 12,05 |
| | 20,477 |
| LiCl, $AzH^2CH^3$ sol. + Aq. | 6,662 |
| Il reste. | +13,815 |

pour chaleur de fixation de la première molécule sur LiCl.

Les tensions de dissociation sont :

| | mm |
|---|---|
| à 339°,2 | 505 |
| à 344 | 642 |
| à 347,4 | 819 |

La formule de Clapeyron devient, dans ce cas :

$$x = \frac{T \times T_0 \times 10.333}{(T - T_0) 425 \times 1,293 \times 1,073 \times 293} L \frac{p}{p_0}.$$

On a :

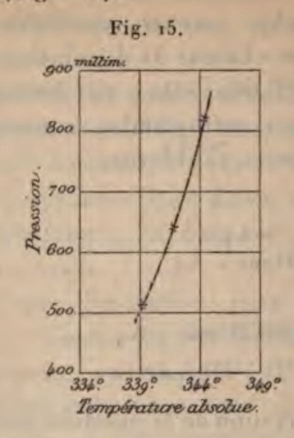
| Température absolue. | Pression en millimètres. | | |
|---|---|---|---|
| 339°,2 | 505 mm | 13,748 Cal | |
| 344 | 642 | | |
| 339,2 | 505 | 13,826 | Moy. : $13^{Cal},838$ |
| 347,4 | 819 | | |
| 344 | 642 | 13,940 | |
| 347,4 | 819 | | |

$\frac{Q}{T} = 0,039$ (¹), nombre un peu supérieur à ceux obtenus

(¹) Ces nombres se rapprochent de ceux que l'on déduit des expériences de M. Jarry pour des composés analogues (p. 335).

précédemment. Les trois points trouvés suffisent pour tracer la courbe (*fig.* 15) :

Fig. 15.




$LiCl, 2AzH^2CH^3$. — Blanc comme le précédent, ce composé se produit entre +40° et +65°, soit directement, soit en maintenant le composé suivant entre ces deux températures.

Sa chaleur de dissolution moléculaire ($8^{lit}$) a été donnée par $0^{gr},987$ du composé $LiCl, 1,85 AzH^2CH^3$ contenant (analyse de la solution) $0^{gr},41$ de chlorure et $0^{gr},577$ de $AzH^2CH^3$.

Elle est de $+6^{Cal},705$ vers 19°,50.

D'où

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq | 8,427 |
| $2AzH^2CH^3$ gaz + Aq | 24,10 |
| | 32,527 |
| $LiCl, 2AzH^2CH^3$ sol. + Aq | 6,705 |
| Il reste | 25,822 |
| pour chaleur de fixation des deux molécules sur LiCl, et comme la première molécule fixée dégage | 13,815 |
| | +12,007 |

est la chaleur de fixation de la seconde molécule.

Ses tensions de dissociation sont :

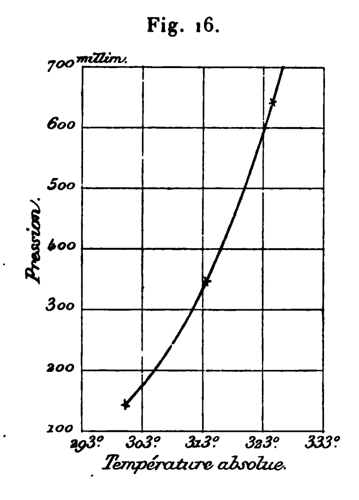
| | |
|---|---|
| à 300° | 149mm |
| à 313 | 347 |
| à 323,2 | 642 |

ce qui donne, par la formule de Clapeyron :

| Température absolue. | Pression en millimètres. | |
|---|---|---|
| 300° | 149mm | 12,150 Cal |
| 313 | 347 | |
| 300 | 149 | 12,140 |
| 323,2 | 642 | |
| 313 | 347 | 12,030 (1) |
| 323,2 | 642 | |

On a $\frac{Q}{T} = 0,036$ et la courbe suivante (*fig.* 16) :

Fig. 16.




LiCl, 3AzH²CH³. — Blanc et plus volumineux que les

(1) J'ai obtenu ces tensions avec une pompe sans robinets de verre, dont je ne me suis servi que pour cette expérience.

précédents, ce composé se forme directement au-dessous de + 40°. C'est le composé saturé ([1]).

Sa chaleur de dissolution moléculaire vers + 23°,5 est + 7,883; elle a été donnée par 4gr,75 du composé LiCl, 2,94 $AzH^2CH^3$ contenant (analyse de la solution) 1gr,51 de chlorure et 3gr,24 de méthylamine.

D'où

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq | 8,427 |
| 3 $AzH^2CH^3$ gaz. + Aq | 36,15 |
| | 44,577 |
| LiCl, 3 $AzH^2CH^3$ sol. + Aq | 7,885 |
| | 36,692 |
| pour chaleur de fixation de 3 molécules, sur LiCl, et comme les deux premières molécules dégagent | 25,822 |
| Il reste | + 10,870 |

pour chaleur de fixation de la première molécule; ses tensions de dissociation sont, à :

| ° | mm |
|---|---|
| 295,4 | 289 |
| 308 | 600 |
| 313,5 | 827 |

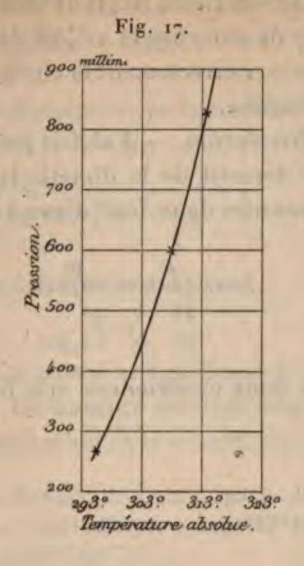
ce qui donne, avec la formule de Clapeyron :

| Température absolue. | Pression en millim. | | |
|---|---|---|---|
| ° | | Cal | |
| 295,4<br>308 | 289<br>600 | + 10,984 | |
| 295,4<br>313,5 | 289<br>827 | 10,708 | Moy...... 10Cal,967 |
| 308<br>313,5 | 600<br>827 | 11,209 | |

([1]) La méthylamine liquéfiée ne m'a pas donné la combinaison à 4 molécules.

$\frac{Q}{T} = 0,035$ et l'on a la courbe suivante (*fig.* 17) :

Fig. 17.




En résumé :

| | | Cal |
|---|---|---|
| La première | molécule dégage.... | 13,838 |
| La deuxième | » .... | 12,007 |
| La troisième | » .... | 10,870 |
| | Soit au total..... | 36,715 |

et la formule de Clapeyron donne chaque fois des nombres bien concordants avec les données expérimentales thermochimiques.

**Chlorure de lithium et diméthylamine.** — La diméthylamine ne forme qu'une seule combinaison avec le chlorure; je l'ai obtenue en versant sur du chlorure contenu dans un ballon, maintenu au dehors à une température relativement basse, de la diméthylamine liquéfiée. L'excès de diméthylamine disparu, il reste un corps très blanc et très volumineux, ne se détachant que très difficilement du ballon. Introduit dans le calorimètre avec la partie du ballon à laquelle il était adhérent, il a donné pour chaleur de dissolution moléculaire (dans $6^{lit}$) vers $+11°$, $+9^{Cal},242$.

Il avait pour formule (analyse de la solution) : LiCl, 0,88 $AzHCH^3CH^3$ ou LiCl, $AzHCH^3CH^3$ + 0,14.LiCl et contenait $1^{gr}$,67 de chlorure et $1^{gr}$,56 de diméthylamine.

J'ai dû déterminer directement la chaleur de dissolution du gaz diméthylamine.

*Chaleur de dissolution.* — J'ai fait passer le gaz diméthylamine (que donnait de la diméthylamine liquéfiée), pendant vingt minutes dans $300^{cc}$ d'eau à une température de + 20°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pour | $45^{gr}$ | dans | $10^{lit},022$ |
| » | 45 | » | 15 |
| » | 45 | » | 14,900 |

la moyenne des trois expériences m'a fourni le nombre $+14^{Cal},635$.

D'où :

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq ................ | 8,427 |
| $AzHCH^3CH^3$ gaz + Aq......... | 14,635 |
| | 23,062 |
| LiCl $AzHCH^3CH^3$ sol. + Aq.... | 9,242 |
| Il reste........... | +13,820 |

pour fixation d'une molécule de diméthylamine sur LiCl; c'est presque le même nombre que l'on obtient avec la méthylamine et la triméthylamine. C'est ce qui me semble contrôler le résultat $+14^{Cal},635$, quoiqu'il soit plus élevé que le nombre correspondant pour la méthylamine et la triméthylamine.

Plusieurs essais, dans lesquels deux ou trois molécules pouvaient se fixer sur LiCl, vu la quantité de diméthylamine versée, n'ont donné que le composé à une seule molécule.

**Chlorure de lithium et triméthylamine.** LiCl $AzCH^3CH^3CH^3$. — Blanc comme le précédent; je l'ai obtenu de la même manière en versant de la triméthylamine liquéfiée sur du chlorure et je n'ai pu avoir aussi qu'une seule combinaison.

La chaleur de dissolution ($6^{lit}$) a été calculée avec un composé de formule $LiCl, 1,4 AzCH^3 CH^3 CH^3$ contenant un peu de triméthylamine liquide; vers 11°,30, elle est de $+7^{Cal},603$.

La chaleur de dissolution de la triméthylamine gazeuse étant $+12^{Cal},95$ (1), l'on a

| | Cal |
|---|---|
| $LiCl$ sol. + Aq................ | 8,427 |
| $AzCH^3 CH^3 CH^3$ gaz. + Aq..... | 12,95 |
| | 21,377 |
| $LiCl.AzCH^3 CH^3 CH^3$ sol. + Aq. | 7,603 |
| d'où........... | +13,774 |

pour chaleur de fixation d'une molécule de triméthylamine sur le chlorure. Ce nombre est très voisin de ceux que donnent la méthylamine et la diméthylamine.

| | Cal |
|---|---|
| $LiCl, AzH^2 CH^3$................ | +13,815 |
| $LiCl, AzH CH^3 CH^3$............ | +13,820 |
| $LiCl, AzCH^3 CH^3 CH^3$.......... | +13,774 |

**Chlorure de lithium et éthylamine.** — Le chlorure de lithium donne avec l'éthylamine trois composés

$LiCl, AzH^2 C^2 H^5$,
$LiCl, 2AzH^2 C^2 H^5$,
$LiCl, 3AzH^2 C^2 H^5$.

$LiCl, AzH^2 C^2 H^5$. — Ce composé se forme lorsque l'on fait passer du gaz éthylamine sur le chlorure de lithium au-dessus de $+70°$ ou bien en décomposant à cette température les combinaisons suivantes.

C'est une masse blanche, poreuse, semblable aux composés obtenus avec le gaz ammoniac et la méthylamine. Sa chaleur de dissolution ($6^{lit}$) donnée par $1^{gr},345$ du composé de formule $LiCl, AzH^2 C^2 H^5 + 0,11\ LiCl$ est, vers 17°, $+7^{Cal},503$.

(1) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 637.

La chaleur de dissolution de l'éthylamine gazeuse étant : $+12^{Cal},91$ (1). On a :

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq................ | 8,427 |
| $AzH^2C^2H^5$ gaz. + Aq.......... | 12,91 |
| | 21,337 |
| LiCl, $AzH^2C^2H^5$ sol. + Aq..... | 7,503 |
| | +13,834 |

pour chaleur de fixation de la première molécule d'éthylamine sur LiCl.

Les tensions de dissociation ont été mesurées avec un

Fig. 18.

très grand soin à deux températures. On a :

à $+362°,3$ $757^{mm}$,
à $+364°,7$ $858^{mm}$.

La formule de Clapeyron devient

$$x = \frac{T \times T_0 \times 10333}{(T - T_0)425 \times 1,558 \times 1,293 \times 273} L \frac{p}{p_0};$$

Les deux mesures donnent

| Température absolue. | Pression en millimètres. | | |
|---|---|---|---|
| 362°,3 | 757 | Cal 13,717 | $\frac{Q}{T} = 0,038$, |
| 364°,7 | 858 | | |

(1) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 638.

et l'on a la courbe ci-dessus (*fig.* 18); les tensions pour 360° et 366° ont été trouvées par le calcul égales à $671^{mm}$ et $917^{mm},6$.

$LiCl, 2AzH^2C^2H^5$. — Ce composé se produit entre +50° et +70°, soit directement, soit en maintenant la combinaison suivante entre ces deux températures; il est blanc et poreux.

Sa chaleur de dissolution ($8^{lit}$) est, vers +16°, $+9^{Cal},430$, elle a été donnée par $1^{gr},15$ d'un composé de formule :

$$LiCl, 2AzH^2C^2H^5 + 0,12LiCl, 3AzH^2C^2H^5.$$

D'où

| | Cal |
|---|---|
| $LiCl$ sol. + Aq | 8,427 |
| $2AzH^2C^2H^5$ gaz. + Aq | 25,82 |
| | 34,247 |
| $LiCl, 2AzH^2C^2H^5$ sol. + Aq | 9,43 |
| Il reste | 24,817 |
| pour chaleur de fixation de deux molécules d'éthylamine sur le chlorure, et comme une molécule dégage | 13,834 |
| On a | 10,983 |

pour chaleur de fixation de la deuxième molécule, nombre inférieur à celui que donnent

$$LiCl, AzH^2CH^3 \text{ fixant } AzH^2CH^3 \ldots\ldots\ +12^{Cal},007$$

et

$$LiCl, AzH^3 \text{ fixant } AzH^3 \ldots\ldots\ +11^{Cal},517$$

Les tensions de dissociation ont été observées :

à +342°,4 $743^{mm}$,
à +345° $840^{mm}$,

qui donne, par la formule de Clapeyron :

| Température absolue. | Pression en millimètres. | | |
|---|---|---|---|
| 342°,4 | 743 | $11^{Cal},09$ | $\frac{Q}{T} = 0,032$ |
| 345° | 840 | | |

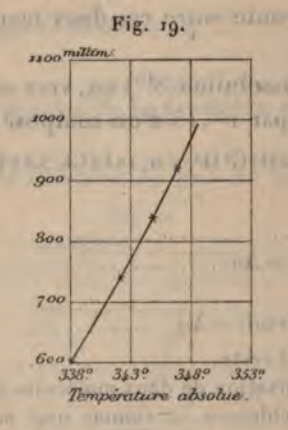
es pressions calculées sont :

Pour 338°........... 601$^{mm}$,2

Pour 347°........... 921$^{mm}$,9

D'où la courbe (*fig.* 19) :

Fig. 19.




$LiCl, 3 AzH^2C^2H^5$. — Ce composé se produit au-dessous de + 58°. Il est saturé, je n'ai pu obtenir de combinaison à $4AzH^2C^2H^5$, même avec l'éthylamine liquéfiée.

Sa chaleur de dissolution moléculaire ($10^{lit}$) est vers +16°, +11$^{Cal}$,770; elle a été donnée par 2$^{gr}$,02 du composé

$$LiCl, 3AzH^2C^2H^5 + 0,07AzH^2C^2H^5.$$

D'où :

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq................................ | 8,427 |
| $3AzH^2C^2H^5$ gaz. + Aq........................ | 38,730 |
| | 47,157 |
| $LiCl, 3AzH^2C^2H^5$ + Aq...................... | 11,77 |
| | +35,387 |
| pour chaleur de fixation de trois molécules, les deux premières dégagent.................... | +24,817 |
| Il reste........................ | +10,570 |

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

Les tensions observées sont, à :

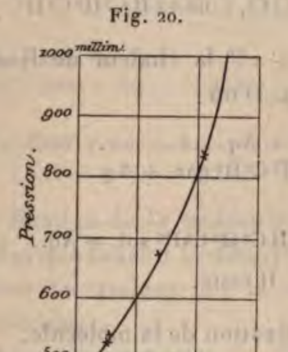
| | |
|---|---|
| $+330°$ ........................ | $696^{mm}$ |
| $+334°$ ........................ | $843^{mm}$ |

La formule de Clapeyron donne :

| Température absolue. | Pression en millimètres. | | |
|---|---|---|---|
| 330° | $696^{mm}$ | $10^{Cal},503$, | $\frac{Q}{T}=0,319$. |
| 334° | $843^{mm}$ | | |

Les tensions calculées à $+326°$ et $+333°$ sont $536^{mm},9$ et $953^{mm},5$ ; d'où la courbe (*fig.* 20).

Fig. 20.




En résumé, les trois molécules fixées dégagent successivement :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Première...... | 13,834 | avec variation d'entropie | | 0,038 |
| Deuxième..... | 10,983 | » | » | 0,032 |
| Troisième..... | 10,503 | » | » | 0,0319 |
| Soit au total. | 35,320 | | | |

nombre inférieur à celui du composé obtenu avec la méthylamine, mais supérieur à celui des trois composés analogues obtenus avec l'ammoniac : 36,715 et 34,455 [1].

---

[1] Les graphiques qui traduisent la dissociation des composés que l'ammoniac *et les amines* donnent avec le chlorure et le bromure de

**Chlorure de lithium et diéthylamine.** — J'ai pris de la diéthylamine dont le point d'ébullition était $+57°,8$; je l'ai versée sur du chlorure, je n'ai obtenu qu'une seule combinaison. Le composé est semblable à celui que donne la diméthylamine, il ne se détache que difficilement du ballon, il a été introduit dans le calorimètre avec la partie du ballon à laquelle il adhérait. $3^{gr},29$ du composé de formule

$$\mathrm{LiCl,\ AzH\,C^2H^5C^2H^5} \\ +0,72\ \mathrm{AzH\,C^2H^5C^2H^5}\ \text{(analyse de la solution)},$$

ou

$$\mathrm{LiCl,\ 1,68\,AzH\,C^2H^5C^2H^5},$$

ont donné vers $+15°$ la chaleur de dissolution moléculaire $+13^{Cal},509$. D'où

| | Cal |
|---|---|
| LiCl sol. + Aq | 8,427 |
| (1) $\mathrm{AzH\,C^2H^5C^2H^5}$ gaz. + Aq | 15,72 |
| | 24,147 |
| $\mathrm{LiCl,\ AzH\,C^2H^5C^2H^5}$ sol. + Aq | 13,509 |
| Il reste | 10,638 |

pour chaleur de fixation de la molécule.

**Chlorure de lithium et triéthylamine.** — La triéthylamine bouillant à $70°,5$, versée sur du chlorure, ne donne qu'une

---

lithium se montrent, dans les limites de mes expériences, conformes à la courbe théorique ayant pour équation différentielle $\frac{dp}{dT} = \frac{ap}{T^2}$.

Les courbes de cette famille sont de la forme $p = \lambda e^{-\frac{a}{T}}$. Elles sont asymptotes à une parallèle à l'axe des $x$ dont l'ordonnée a $\lambda$ pour valeur.

Elles présentent un point d'inflexion lorsque l'abscisse égale $\frac{a}{2}$. Les abscisses de ce point d'inflexion avaient, dans tous les cas, des valeurs trop élevées pour qu'il me fût permis de prétendre à un contrôle expérimental. Par exemple, pour $\mathrm{LiCl,\ 4AzH^3}$, le point d'inflexion calculé par $a = \mathrm{L}\,\frac{p}{p_0}\cdot\frac{TT_0}{(T-T_0)}$ serait à 2016°.

(1) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 638.

combinaison; c'est le composé à une seule molécule; il est blanc et poreux.

La chaleur de dissolution ($6^{lit}$) est vers 15°... $+16^{Cal},350$

Je l'ai obtenue en prenant la moyenne de trois expériences :

| | |
|---|---|
| $2^{gr},54$ d'un composé de formule $LiCl, AzC^2H^5, C^2H^5C^2H^5 + 0,778\,Az(C^2H^5)^3$ vers + 15° donnent pour chaleur de dissolution moléculaire ... | $+16^{Cal},156$ |
| $3^{gr},71$ d'un composé de formule $LiCl\,Az(C^2H^5)^3 + 0,46\,Az(C^2H^5)^3$ vers + 15°,5 donnent... | $+16^{Cal},250$ |
| $2^{gr},64$ d'un composé de formule $LiCl, 0,989\,Az(C^2H^5)^3$ vers + 16° donnent ... | $+16^{Cal},662$ |
| La moyenne des trois expériences est... | $+16^{Cal},350$ |

D'où

| | Cal |
|---|---|
| $LiCl$ sol. + Aq. ... | 8,427 |
| $Az(C^2H^5)^3$ gaz. + Aq. ... | 18,81 |
| | 27,237 |
| $LiCl, Az(C^2H^5)^3$ sol. + Aq. ... | 16,35 |
| | +10,887 |

pour chaleur de fixation de la molécule. Ce nombre est très voisin de celui que fournit la diéthylamine, plusieurs combinaisons avec les amines ont la même chaleur de fixation de la molécule.

**Chlorure de lithium et propylamine.** — Toutes les combinaisons que j'ai obtenues avec la propylamine, isomère de la triéthylamine et les amines supérieures, n'ont été étudiées, comme les combinaisons avec la diméthylamine et triméthylamine, diéthylamine et triéthylamine, qu'au point de vue thermochimique.

Les composés formés ne se détachent que très difficilement du ballon qui les contient, ils sont introduits dans le calorimètre avec la partie à laquelle ils adhèrent.

La propylamine donne avec le chlorure trois composés :

$LiCl, \quad AzH^2C^3H^7$
$LiCl, \quad 2AzH^2C^3H^7$
$LiCl, \quad 3AzH^2C^3H^7$ (¹)

(¹) *Voir* Thèses *présentées* à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Le chlorure de lithium et l'isopropylamine donnent

$$LiCl,\ AzH^2-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

$$LiCl, 2AzH^2-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

$$LiCl, 3AzH^2-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

Le chlorure de lithium et la butylamine donnent

$LiCl,\ AzH^2C^4H^9$,
$LiCl, 2AzH^2C^4H^9$,
$LiCl, 3AzH^2C^4H^9$.

Le chlorure de lithium et l'isobutylamine donnent

$$LiCl,\ AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

$$LiCl, 2AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix},$$

$$LiCl, 3AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

Le chlorure de lithium et l'amylamine donnent

$LiCl,\ AzH^2C^5H^{11}$,
$LiCl, 2AzH^2C^5H^{11}$,
$LiCl, 3AzH^2C^5H^{11}$.

Le chlorure de lithium et l'hexylamine donnent

$LiCl,\ AzH^2C^6H^{13}$,
$LiCl, 2AzH^2C^6H^{13}$,
$LiCl, 3AzH^2C^6H^{13}$,

Le chlorure de lithium et l'aniline donnent

$LiCl,\ AzH^2C^6H^5$
et $LiCl, 2AzH^2C^6H^5$.

*Remarques.* — L'addition des premières molécules d
gage à peu près la même quantité de chaleur pour un gra
nombre des composés obtenus : méthylamine, éthylami
diméthylamine, triméthylamine, propylamine, isopropy

amine, isobutylamine, l'amylamine; l'hexylamine a un nombre un peu différent; la butylamine donne le maximum et la première molécule d'ammoniac fixée sur Li Br un nombre un peu moins élevé.

Les deuxièmes molécules dégagent, en se fixant, à peu près la même quantité de chaleur.

Pour les troisièmes, quelques-unes dégagent une quantité de chaleur assez faible; les composés qu'elles forment, comme celui que donne $LiCl, 4AzH^3$, sont beaucoup plus dissociables que les autres.

En poursuivant ces recherches, j'ai été amené à déterminer plusieurs constantes physiques, encore inconnues, de plusieurs amines, notamment :

| | | Cal |
|---|---|---|
| 1° | La chaleur de dissolution de la méthylamine gazeuse | +12,05 |
| 2° | La chaleur de dissolution de la diméthylamine gazeuse | +14,635 |
| 3° | La chaleur de dissolution de la propylamine gazeuse | +13,029 |
| | La chaleur spécifique de la propylamine liquide | +46,21 |
| | Et sa chaleur de vaporisation | + 6,879 |
| 4° | La chaleur de dissolution de l'isopropylamine gazeuse | +13,38 |
| | La chaleur spécifique de l'isopropylamine liquide | +54,2 |
| | Sa chaleur de vaporisation | + 6,72 |
| | Sa chaleur de dissolution | + 6,66 |
| 5° | La chaleur de dissolution de la butylamine gazeuse | +13,45 |
| | La chaleur spécifique de la butylamine liquide | +46,325 |
| | Sa chaleur de vaporisation | + 8,20 |
| | Sa chaleur de dissolution | + 5,25 |
| 6° | La chaleur de dissolution de l'isobutylamine gazeuse | +13,66 |
| | La chaleur spécifique de l'isobutylamine liquide | +53,92 |
| | Et sa chaleur de vaporisation | + 7,66 |
| | Sa chaleur de *dissolution* était connue. | |

| | |
|---|---|
| 7° La chaleur de dissolution de l'hexylamine gazeuse | +13,85 |
| La chaleur spécifique de l'hexylamine liquide.... | +63,63 |
| Sa chaleur de volatilisation.................... | + 8,15 |
| Et sa chaleur de dissolution.................... | + 5,70 |

Enfin, et c'est le but principal de ce travail, j'ai établi que la formule de Clapeyron s'applique parfaitement à tous les cas où les tensions de dissociation ont été observées; elle est bien la loi du phénomène de dissociation de ces composés. Comme une seule détermination de tension faite avec soin suffit, l'étude de la dissociation est tout à fait simplifiée; une seconde détermination expérimentale contrôlera la tension calculée d'avance par la formule au moyen des premiers résultats trouvés.

A la fin de ce siècle, au moment où la synthèse des Sciences fait de si rapides progrès, peut-être ne sera-t-il pas sans quelque profit d'avoir pu se rendre compte qu'une loi fondamentale de la Thermodynamique est bien aussi une des lois importantes de la Chimie.

# RECHERCHES SUR LES ACÉTALS;

PAR M. MARCEL DELÉPINE.

Sous le nom d'*acétals*, on n'entend pas seulement les dérivés engendrés par l'union de l'aldéhyde *acétique* et des *alcools* avec élimination d'eau, mais aussi toutes les combinaisons du même ordre dérivées d'aldéhydes et d'alcools quelconques, caractérisés par le groupement $R-CH\langle{O-C\equiv \atop O-C\equiv}$, où il y a deux liaisons oxygénées.

Je croyais d'abord limiter l'étude de ces corps aux recherches thermochimiques, mais l'interprétation même de ces recherches m'a rapidement conduit à l'envisager

plus amplement. En raison de la faible exothermicité de la réaction génératrice :

$$R - CHO + 2\,R'OH = R - CH(OR')^2 + H^2O,$$

j'ai pensé que cette réaction pouvait être limitée, comme l'éthérification, et cherché à vérifier les lois que comporte cette opinion : les réactions qui ont lieu avec équilibre sont, en effet, influencées par les masses des corps réagissants, leur vitesse peut varier, etc.; et il était intéressant d'essayer de déterminer les variations produites dans différentes conditions. Enfin, dans un système donnant lieu à un équilibre, on peut introduire une substance capable de conduire à un second système, en équilibre ou non, et provoquer la formation de corps qui forment un second système; si l'on décompose un acétal par un alcool autre que celui qui a contribué à sa formation, on fait ainsi l'acétal de l'alcool ajouté, d'où une méthode de formation d'acétals.

Telles sont les grandes lignes de ce travail. Je le diviserai de la façon suivante :

1. Thermochimie des acétals d'alcools monovalents;
2. Thermochimie des acétals d'alcools plurivalents;
3. Relations numériques entre les chaleurs de formation des acétals et celles des composés isomères;
4. Existence d'une limite de formation et de décomposition;
5. Variations de cette limite avec la dose d'eau ou d'alcool;
6. Influence des agents auxiliaires;
7. Influence de la température;
8. Lois des réactions à la température ordinaire;
9. Réactions entre les acétals et les alcools (et phénols).

## 1. — Thermochimie des acétals d'alcools monovalents.

Dans cet ordre de dérivés, j'ai étudié les formals diéthylique, dipropylique, diisobutylique, diisoamylique et les

acétals diméthylique et diéthylique. Le méthylal, tête de toute la série, a été antérieurement brûlé par MM. Berthelot et Delépine ([1]) à propos de la mise en expérimentation d'un procédé de combustion des liquides très volatils. Ce procédé a été suivi pour les termes les plus volatils et doit même être employé exclusivement, car il fournit des nombres un peu plus élevés pour la chaleur de combustion.

L'étude thermochimique a été faite en brûlant les substances dans la bombe calorimétrique. Avant de les employer, elles ont été préparées convenablement, puis mises à digérer, pour la plupart, sur du sodium et redistillées, ce qui est une garantie de l'absence d'eau, d'alcool ou d'aldéhyde. L'analyse élémentaire a toujours donné d'excellents résultats.

Voici les chaleurs de combustion observées, rapportées à $1^{gr}$ :

| | Moyenne. |
|---|---|
| | cal |
| Formal diméthylique (Berthelot et Delépine, *loc. cit*).......... | 6077,8 |
| » diéthyl. $CH^2(OC^2H^5)^2$; 7429,0 7429,2;.............. | 7429,1 |
| » dipropyl. $CH^2(OC^3H^7)^2$ norm.; 8197,4; 8213,5; 8204,4. | 8205,1 |
| » diisobutyl. $CH^2(OC^4H^9)$ iso.; 8711,9; 8682,8........ | 8697,35 |
| » diisoamyl. $CH^2(OC^5H^{11})$ iso.; 9060,0; 9069,0......... | 9064,5 |
| Acétal diméthyl. $CH^3CH(OCH^3)^2$, 6872,5; 6867,3; 6880,2.... | 6873,3 |
| » diéthyl. $CH^3CH(OC^2H^5)^2$, 7862,6; 7882,9; 7871,3..... | 7872,2 |

De là on déduit les chaleurs de combustion et de formation moléculaires suivantes :

| Formation $C^n_{diam} + H^m_{gaz} + O^p_{gaz}$. | | Corps. | Combustion Vol. const. | Combustion Pres. const. | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| Cal | | | Cal | Cal | |
| 96,4 | Formals | $C^3H^8O^2$ diméthyl... | 461,9 | 462,5 | |
| | | | | | 2 × 155,6 |
| 111,75 | Formals | $C^5H^{12}O^2$ diéthyl... | 772,62 | 773,75 | |
| | | | | | 2 × 155,5 |
| 127,3 | Formals | $C^7H^{16}O^2$ dipropyl.. | 1083,07 | 1084,85 | |
| | | | | | 2 × 154,5 |
| 144,85 | Formals | $C^9H^{20}O^2$ diisobutyl. | 1391,57 | 1393,85 | |
| | | | | | 2 × 156,6 |
| 158,3 | Formals | $C^{11}H^{24}O^2$ disoamyl. | 1704,12 | 1707,00 | |
| | | | | | 7 × 155,3 |
| 102,3 | Acétals | $C^4H^{10}O^2$ diméthyl.. | 619,0 | 619,9 | |
| | | | | | 2 × 155,2 |
| 118,45 | Acétals | $C^6H^{14}O^2$ diéthyl.... | 928,9 | 930,35 | |

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXI, p. 289; 1900.

Ces nombres montrent avec quelle régularité la différence due aux homologies se soutient; elle est, d'ailleurs, égale à la différence habituelle, laquelle est voisine de 155-156$^{Cal}$. Cependant, tandis que les formals possèdent, d'après les valeurs précédentes, une chaleur de combustion moyenne $C = n \times 155,5 - 4$, et une chaleur de formation $F = n \times 7,8 + 73$, $n$ étant le nombre d'atomes de carbone, les acétals donnent une valeur un peu différente. En effet, la chaleur de formation de $C^4H^{10}O^2$ surpasse celle de $C^3H^8O^2$ de 157$^{Cal}$,4 et celle de $C^6H^{14}O^2$ surpasse celle de $C^5H^{12}O^2$ de 156$^{Cal}$,6, valeurs un peu plus élevées que la moyenne 155,5 des différences entre les formals. Néanmoins, ces corps fournissent un bel exemple d'homologie thermique, d'où il résulte que le défaut d'homologie signalé ([1]) entre l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique disparaît dans leurs dérivés acétaliques.

Des valeurs précédentes, il est facile de passer aux équations génératrices à partir de l'aldéhyde et des alcools. Comme l'aldéhyde formique n'existe maniable que dissous ou polymérisé et qu'il contracte avec l'eau ou l'alcool de véritables combinaisons ([2]), il convient de calculer l'équation à partir de l'état dissous ou polymérisé (la valeur est la même). On trouverait ainsi, d'après la réaction :

$$CH^2O \text{ diss. ou pol.} + 2\,ROH \text{ liq.} = CH^2(OR)^2 \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} + x$$
$$x = 1,6; \quad 0,55; \quad -1,3; \quad 2,45; \quad 3^{Cal},7$$

pour les formals respectifs diméthylique, diéthylique, dipropylique, diisobutylique et diisoamylique, c'est-à-dire des valeurs voisines de 2$^{Cal}$. Le dérivé propylique donne une valeur expérimentale légèrement négative, mais je suis enclin à croire sa chaleur de combustion un peu trop

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7$^e$ série, t. XV, p. 537; 1898.
([2]) *Ibid.*, 7$^e$ série, t. XV, p. 554; 1898.

élevée et, partant, sa chaleur de formation un peu faible ; ce que j'attribue à la présence d'alcool isobutylique dans l'alcool propylique dont je suis parti. Les formals bouillent à 137° et 164° et leur séparation est assez laborieuse, du moins lorsqu'il s'agit, non pas de leur donner une formule, mais de les garantir rigoureusement purs ; malgré une excellente analyse élémentaire (trouvé : C, 63,57 et H, 12,10 ; calculé : C, 63,63 et H, 12,12), je considère comme plausible que la valeur $-1^{Cal},3$ doive être un peu relevée.

Pour les acétals proprement dits, on trouve que la réaction :

$$CH^3 - COH \text{ liq.} + 2\,ROH \text{ liq.} = CH^3 - CH(OR)^2 \text{ liq.} = H^2O \text{ liq.}$$

dégage $0^{Cal},45$ avec l'alcool méthylique et $0^{Cal},2$ avec l'alcool éthylique, l'aldéhyde étant pris avec la chaleur de formation $47^{Cal},45$ déterminée dernièrement par MM. Berthelot et Delépine ([1]).

La formation de ces formals et acétals est donc peu exothermique à partir des substances génératrices tout en semblant s'accroître pour les formals butyrique et amylique. Il resterait à savoir ce que deviendraient ces nombres si l'on dissolvait d'abord l'aldéhyde dans l'alcool et si l'on déterminait l'action de l'eau sur l'acétal formé, lequel paraît engendrer des hydrates, dissociables d'ailleurs ([2]). C'est là un problème complexe, difficile à aborder, d'autant plus que ces réactions ne sont que théoriques. Je dis *théoriques* à dessein, car on verra plus loin qu'elles sont *limitées* et que, par conséquent, il y aurait non seulement à tenir compte des solubilités mentionnées ci-dessus, mais encore de l'action réciproque des corps déjà combinés ou non encore combinés.

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXI, p. 291 ; 1900.

([2]) TRILLAT et CAMBIER, *Bull. Soc. Chimique*, 3e série, t. XI, p. 752 ; 1894.

### 2. — Acétals d'alcools plurivalents.

J'ai pris, comme types, pour ces déterminations, les formals et acétals du glycol, de l'*i*-érythrite et de la *d*-mannite, c'est-à-dire les composés

$$C^3H^6O^2 \text{ ou } C^2H^4O^2(CH^2); \quad C^4H^8O^2 \text{ ou } C^2H^4O^2(CH-CH^3)$$
$$C^6H^{10}O^4 \text{ ou } C^4H^6O^4(CH^2)^2; \quad C^8H^{14}O^4 \text{ ou } C^4H^6O^4(CH-CH^3)^2$$
$$C^9H^{14}O^6 \text{ ou } C^6H^8O^6(CH^2)^3; \quad C^{12}H^{20}O^6 \text{ ou } C^6H^8O^6(CH-CH^3)^3$$

Les formals de ces trois polyalcools, ainsi que les acétals du glycol et de la mannite, étaient connus. Je me les suis procurés facilement, soit en suivant les modes opératoires indiqués par les auteurs, soit en modifiant les préparations d'après les vues théoriques résultant de l'idée que la réaction formatrice est limitée et nécessaire.

Par exemple, au lieu de faire le formal du glycol par le trioxyméthylène en présence de perchlorure de fer anhydre, comme l'ont indiqué MM. Trillat et Cambier ([1]), on peut se contenter de chauffer ensemble, le produit de l'évaporation de la solution d'aldéhyde formique (paraformaldéhyde) et le glycol en présence de quelques centièmes d'acide chlorhydrique pur des laboratoires : le rendement atteint facilement 60 pour 100. Ce corps, auquel M. Henry ([2]) a donné sa vraie formule $CH^2\left\langle\begin{array}{l}O-CH^2\\ \quad\;\; | \\ O-CH^2\end{array}\right.$, distillé sur la potasse sèche, passe surtout à 74°,5 et est miscible à l'eau en toutes proportions; l'analyse ne laisse pas de doute sur la formule.

Trouvé : C, 48,47; H, 8,31 pour 100.

Calculé : C, 48,62; H, 8,18.

Le formal de l'érythrite se fait facilement en chauffant au bain-marie, pour tout dissoudre, une partie d'éry-

---

([1]) *Bull. Soc. Chimique*, 3e série, t. XI, p. 752; 1894.

([2]) *Bull. Soc. Chimique*, 3e série, t. XIII, p. 591; 1895.

thrite, une partie de méthanal évaporé à consistance savonneuse et une demi-partie seulement d'HCl. Par refroidissement, on obtient directement des cristaux du diformal de l'érythrite; les eaux mères en donnent de nouveau peu à peu par le repos et cela à plusieurs reprises. Le rendement direct devient ainsi considérable, alors que, dans leurs recherches, MM. Schulz et Tollens (1), qui employaient l'érythrite, la solution de $CH^2O$ à 40 pour 100 et l'acide chlorhydrique à parties égales, n'obtenaient pas de cristallisation immédiate, la limite se trouvant abaissée par suite de la présence de trop d'eau. Ce diformal $C^6H^{10}O^4$ se sublime avec une extrême facilité, soit seul, soit avec les vapeurs de ses solvants; il bout à 198° (corrigé) sans décomposition.

L'acétal du glycol, le formal et l'acétal de la mannite s'obtiennent si facilement qu'il n'y a pas lieu d'insister. Je ferai seulement observer qu'il est inutile de mettre des doses massives d'acide (chlorhydrique ou sulfurique); cela résulte d'observations qui seront détaillées plus loin.

Le diacétal de l'érythrite $C^8H^{14}O^4$ n'avait pas encore été préparé. On l'obtient en dissolvant l'érythrite dans le moins possible d'acide chlorhydrique tiède et en ajoutant ensuite de l'aldéhyde acétique à la solution refroidie jusqu'à ce que des cristaux apparaissent. Le produit, abandonné alors à lui-même, se prend du jour au lendemain en une masse de cristaux qu'on essore en ne les lavant que modérément, car ils sont assez solubles dans l'eau. Ce diacétal est très soluble dans le chloroforme, d'où il cristallise en gros prismes allongés, incolores, transparents, et dans l'alcool, d'où il se sépare en longs prismes accolés semblables à ceux du nitre; moins soluble dans l'eau qui le laisse déposer en longues aiguilles isolées. Il possède une très faible odeur, comme anisée; sa saveur est à peine

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXIX, p. 20; 1896.

amère. Comme le diformal, il est extrêmement sublimable et entraînable par les vapeurs de ses solvants. Il fond à 94°,5-95°, bout sans décomposition à 201° (corr.) en se sublimant bien avant cette température. Son analyse correspond à la formule $C^8H^{14}O^4$ :

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| C pour 100.......... | 54,96 | 55,17 |
| H.................. | 7,96 | 8,04 |

La combustion de ces corps dans la bombe calorimétrique m'a donné les résultats suivants pour 1gr :

| | | | Moyenne. |
|---|---|---|---|
| | | | cal |
| [Gl]ycol | Formal | $C^3H^6O^2$, 5525,0; 5543,6; 5524,0......... | 5530,9 |
| | Acétal | $C^4H^8O^2$, 6343,6,........................ | 6343,6 |
| [Ér]ythrite | Diformal | $C^6H^{10}O^4$, 5091,0; 5100,1; 5102,0......... | 5097,8 |
| | Diacétal | $C^8H^{14}O^4$, 6024,9; 6019,5; 6024,5......... | 6023,0 |
| [M]annite | Triformal | $C^9H^{14}O^6$, 4975,0; 4970,8; 4960,9......... | 4968,9 |
| | Triacétal | $C^{12}H^{20}O^6$, 5912,8; 5910,2; 5911,2; 5910,6. | 5911,2 |

De ces nombres, on déduit les chaleurs de combustion et de formation moléculaires, soit :

| Composé. | Formation $C^n_{diam.}+H^m_{gaz}+O^p_{gaz}$. | Chaleurs de combustion. Volume constant. | Pression constante. | Différence. |
|---|---|---|---|---|
| | Cal | Cal | Cal | Cal |
| $C^3H^6O^2$.. | 80,3 | 409,4 | 409,6 | 149,2 |
| $C^4H^8O^2$.. | 94,4 | 558,24 | 558,8 | |
| $C^6H^{10}O^4$.. | 166,2 | 744,3 | 744,6 | 2 × 152,1 |
| $C^8H^{14}O^4$.. | 188,6 | 1048,0 | 1048,8 | |
| $C^9H^{14}O^6$.. | 248,2 | 1083,22 | 1083,5 | 3 × 151,5 |
| $C^{12}H^{20}O^6$.. | 283,5 | 1536,91 | 1538,1 | |

Ici, la différence due aux homologies, qui s'était montrée si régulière dans les dérivés d'alcools monovalents, devient bien moindre que la différence habituelle, soit

$150^{Cal}$-$152^{Cal}$ au lieu de $156^{Cal}$. Il en résulte, puisque la différence entre $CH^2O$ dissous et $C^2H^4O$ liquide est sensiblement normale, que l'équation génératrice présente une grandeur thermique plus considérable à partir de l'aldéhyde acétique qu'à partir de l'aldéhyde formique.

Effectivement, on trouve les valeurs suivantes :

| | Cal |
|---|---|
| $CH^2O$ diss. + $C^2H^6O^2$ liq. = $C^3H^6O^2$ liq. + $H^2O$ liq. | $-3,4$ |
| $C^2H^4O$ liq. + $C^2H^6O^2$ liq. = $C^4H^8O^2$ liq. + $H^2O$ liq. | $+3,65$ |
| $2CH^2O$ diss. + $C^4H^{10}O^4$ sol. = $C^6H^{10}O^4$ sol. + $2H^2O$ liq. | $2\times1,85$ |
| $2C^2H^4O$ liq. + $C^4H^{10}O^4$ sol. = $C^8H^{14}O^4$ sol. + $2H^2O$ liq. | $2\times7,0$ |
| $3CH^2O$ diss. + $C^6H^{14}O^6$ sol. = $C^9H^{14}O^6$ sol. + $3H^2O$ liq. | $3\times4,6$ |
| $3C^2H^4O$ liq. + $C^6H^{14}O^6$ sol. = $C^{12}H^{20}O^6$ sol. + $3H^2O$ liq. | $3\times9,3$ |

Ces nombres montrent encore que la chaleur de formation par les composants croît avec l'augmentation de l'atomicité de l'alcool, passant successivement de $-3^{Cal},4$ à $+1^{Cal},85$ et $+4^{Cal},6$ pour les formals et de $3^{Cal},65$ à $7^{Cal},0$ et $9^{Cal},3$ pour les acétals. D'où il résulte que la stabilité vis-à-vis des agents hydratants doit croître du formal du glycol au formal de l'érythrite et au formal de la mannite, d'une part, et peut-être de celle du formal à celle de l'acétal correspondant, d'autre part. Le doute est permis sur cette dernière indication, l'aldéhyde n'étant pas pris dans le premier membre sous l'état dissous, comme l'aldéhyde formique.

On verra plus loin que la réaction est, aussi, limitée par la décomposition inverse, avec une limite différente, laquelle paraît en rapport avec les indications précédentes, tirées seulement des chaleurs de combustion.

### 3. — Relations numériques entre les chaleurs de formation des acétals et celles des composés isomères.

La comparaison des chaleurs de formation des acétals avec celle des composés isomères de constitution et de fonction différentes permet de faire quelques observations

intéressantes. Elle montre au plus haut degré la différence thermique qui existe entre un corps dérivé d'une seule chaîne carbonée et un corps dérivé de plusieurs chaînes carbonées réunies par l'oxygène, susceptible, en général, de se disloquer par fixation d'eau.

Des déterminations faites sur les éthers-sels comparés aux acides isomères, sur les éthers-oxydes comparés aux alcools isomères, ou encore sur les éthers-oxydes de phénols comparés aux phénols isomères, on a déjà pu tirer cette conclusion que la chaleur de formation du composé unitaire l'emporte sur celle du composé dédoublable ([1]). J'étais également arrivé à la même conclusion par l'étude des hydramides et de leurs composés isomères non hydratables ([2]). Voici quelques exemples se rapportant à l'éther ordinaire comparé à l'alcool isobutylique, à l'éther méthylformique comparé à l'acide acétique, et à l'anisol comparé au *p*-crésylol :

| | Formation. | | Formation. | Différence. |
|---|---|---|---|---|
| | Cal | | Cal | Cal |
| $^{2}H^{5}-O-C^{2}H^{5}$ liq. | 70,5 | $C^{4}H^{7}-OH$ iso. liq. | 85,5 | 15,0 |
| $=CH-O-CH^{3}$ liq. | 93,4 | $CH^{3}-CO.OH$ liq.. | 117,2 | 23,8 |
| $^{5}H^{5}-O-CH^{3}$ liq.. | 30,6 | $C^{7}H^{7}OH$ *p*. liq..... | 52,9 | 22,3 |

Comme les acétals possèdent beaucoup de liaisons oxygénées, nous allons pouvoir étendre ces comparaisons avec les corps isomères de chaleurs de formation connues.

Le méthylal et l'acétal sont isomères du propylglycol et de la pinacone. On trouve

| | | | | Différence. |
|---|---|---|---|---|
| $O.CH^{3}$ / $O.CH^{3}$ liq. | $96^{Cal},4$ | $CH^{2}OH-CH^{2}-CH^{2}OH$ liq. | $127^{Cal},7$ | $2\times15^{Cal},6$ |
| $-CH\langle^{O.C^{2}H^{5}}_{O.C^{2}H^{5}}$ | $118^{Cal},45$ | $^{CH^{3}}_{CH^{3}}\rangle COH-COH\langle^{CH^{3}}_{CH^{3}}$ sol. | $151^{Cal},1$ | $2\times16^{Cal},3$ |

C'est environ deux fois la différence qui existe entre un alcool et un éther-oxyde de même formule.

---

([1]) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. I, p. 551 et 664.

([2]) *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, t. XVI, p. 221; 1899.

Le formal et l'acétal du glycol sont isomères des acides propionique et butyrique. On trouve :

| | | | | Différ |
|---|---|---|---|---|
| $CH^2\langle\begin{matrix} O-CH^2 \\ \vert \\ O-CH^2 \end{matrix}$ liq. | $80^{Cal},3$ | $CH^3-CH^2-CO^2H$ liq. | $122^{Cal},5$ | $2\times21$ |
| $CH^3-CH\langle\begin{matrix} O-CH^2 \\ \vert \\ O-CH^2 \end{matrix}$ liq. | $94^{Cal},4$ | $CH^3-(CH^2)^2-CO^2H$ liq. | $135^{Cal},2$ | $2\times20$ |

c'est-à-dire environ deux fois la différence qu'il y a entre les mêmes acides et les éthers éthylformique et éthylacétique qui n'ont qu'une liaison oxygénée (différences respectives : $24^{Cal},3$ et $19^{Cal},1$), etc.

Le diformal de l'érythrite
$$\begin{matrix} CH^2 & —— & CH-CH & —— & CH^2 \\ \vert & & \vert \quad \vert & & \vert \\ O-CH^2-O & & & O-CH^2-O & \end{matrix}$$
a quatre liaisons oxygénées, il est isomère de l'acide adipique $CO^2H-(CH^2)^4-CO^2H$ et le diacétal est isomère des acides subériques $CO^2H.(CH^2)^6.CO^2H$. Les comparaisons donnent les valeurs suivantes :

| | | | | Différe |
|---|---|---|---|---|
| Diformal de l'érythrite.. | $166^{Cal},2$ | Acide adipique.. | $241^{Cal},9$ | $4\times18^{C}$ |
| Diacétal de l'érythrite.. | $188^{Cal},6$ | Acide subérique. | $247^{Cal},9$ | $4\times15^{C}$ |

Ces valeurs pourraient encore être comparées à celles des éthers d'acides bibasiques à deux liaisons oxygénées qui tiennent à peu près le milieu entre elles.

Enfin, un acide de formule $C^9H^{14}O^6$ que l'on supposerait homologue de l'acide tricarballylique $C^6H^8O^6$ aurait pour chaleur de formation probable $326,8+3\times7,5$ soit $350^{Cal}$, et ce nombre surpasserait de $6\times17^{Cal}$ la chaleur de formation du triformal de la mannite
$$\begin{matrix} CH^2 & —— & CH-CH & —— & CH-CH & —— & CH^2, \\ \vert & & \vert \quad \vert & & \vert \quad \vert & & \vert \\ O-CH^2-O & & O-CH^2-O & & O-CH^2-O & & \end{matrix}$$
qui contient six liaisons oxygénées.

En somme, la différence entre un formal et un acide isomère passe ainsi successivement de $2\times21^{Cal},1$ à $4\times18^{Cal},9$ et $6\times17^{Cal}$; elle est toujours considérable

tout en semblant diminuer. La différence est un peu moindre pour les acétals.

De ces observations, dérive immédiatement l'étude d'un cas plus intéressant. C'est celui, fréquent dans la série aromatique, où les composants aldéhyde et phénol (au lieu d'alcool) peuvent donner lieu, soit à la formation d'un acétal du phénol, soit à la formation du diphénol isomère où le groupement carboné de l'aldéhyde s'est attaché directement au carbone du phénol. Le plus souvent même, on n'obtient pas l'acétal qui passe immédiatement au composé unitaire, mais les acétals peuvent toujours s'obtenir par voie indirecte et la comparaison être faite.

Je me suis contenté d'étudier le formal du β-naphtol $CH^2\begin{matrix}\diagup O.C^{10}H^7(\beta)\\ \diagdown O.C^{10}H^7\end{matrix}$ pour le comparer au dinaphtylolméthane $CH^2\begin{matrix}\diagup C^{10}H^6.OH(\beta)\\ \diagdown C^{10}H^6.OH\end{matrix}$. Voici les chaleurs de combustion pour $1^{gr}$ :

| β-dinaphtylolméthane. | | Formal du β-naphtol. | |
|---|---|---|---|
| cal | | cal | |
| 8261,8 | Moyenne | 8342,2 | Moyenne |
| 8244,5 | $8252^{cal},3$ | 8323,1 | $8335^{cal},6$ |
| 8250,9 | | 8341,5 | |

d'où l'on déduit :

| | | Dinaphtylol. | Formal. |
|---|---|---|---|
| | | Cal | Cal |
| Chaleur de combustion | Volume constant.. | 2475,69 | 2500,7 |
| | Pression constante. | 2477,4 | 2502,4 |
| Chaleur de formation.............. | | + 54,9 | + 29,9 |

Ainsi, la chaleur de formation du composé où l'oxygène n'est pas doublement lié au carbone surpasse celle de l'isomère de constitution acétalique de $25^{Cal}$, soit $2\times 12^{Cal},5$. La différence est de l'ordre de grandeur de celle qui existe entre le méthylal, l'acétal et les glycols isomères, toutefois un peu moindre.

On conçoit, d'après cela, que les conditions qui permettront la formation des deux corps donneront de préférence le dérivé diphénolique. Les nombres ci-dessus conduisent aux équations génératrices :

$$CH^2O \text{ diss. ou sol.} + 2C^{10}H^8O \text{ sol.} = \begin{cases} CH^2(C^{10}H^6OH)^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} & +26^{Cal} \\ CH^2(OC^{10}H^7)^2 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.}\ldots & +1^{Cal} \end{cases}$$

en utilisant pour chaleur de formation du β-naphtol le chiffre $28^{Cal},7$ déterminé par M. Valeur (1). En fait, il suffit de chauffer pendant dix heures environ au bain-marie en tube scellé, le formal avec dix fois son poids d'alcool et une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique pour le transformer en le dinaphtylol isomère. On verra plus tard que cette transformation peut s'expliquer en supposant que l'acide et l'eau ont décomposé le formal en aldéhyde et naphtol qui se sont unis suivant le premier mode, lequel n'est pas réversible à cause de la nature unitaire du composé engendré; l'eau formée a pu dès lors recommencer le cycle des réactions et l'amener à son terme. On peut encore supposer que l'alcool est entré en réaction; mais le résultat final est le même, le β-naphtol décomposant les acétals également suivant une équation analogue à la première.

### 4. — Existence d'une limite de formation et de décomposition.

On a vu plus haut que les valeurs thermiques relatives à la formation des acétals, principalement celles qui se rapportent aux acétals d'alcools monovalents, sont d'un ordre de grandeur qui permet de supposer la réaction *limitée*, comme l'éthérification.

C'est là, d'ailleurs, une notion qui peut aussi se déduire de ce fait signalé par presque tous les auteurs

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XIX, p. 513; 1898.

qui se sont occupés des acétals, à savoir que les acides étendus les dédoublent, alors que d'un autre côté on les prépare par la réaction des aldéhydes sur les alcools en présence ou non d'acides concentrés, ou bien encore dans des conditions où l'eau n'intervient qu'en proportion très minime. Je me propose de préciser ici expérimentalement cette notion de limite. J'ai principalement étudié le méthylal; on peut légitimement le prendre pour type des acétals au même titre que l'éther acétique est pris comme type des éthers-sels; j'ai étudié également la décomposition du triacétal de la mannite pour confirmer qu'elle était bien, elle aussi, limitée.

Mais, en réalité, l'uniformité qui existe chez les éthers-sels est sans doute loin d'être aussi absolue chez les acétals, et les conclusions qui découlent de mes expériences comportent certainement une grande élasticité dans les valeurs numériques; il faut entendre par là que tel aldéhyde réagissant sur les divers alcools, ou que tel alcool en réagissant sur les divers aldéhydes, peut donner lieu à des équilibres très variables dès que l'on change un des constituants de l'acétal, car la solubilité ou la température interviennent ici d'une façon autrement efficace que dans l'éthérification.

Enfin, les difficultés inhérentes au dosage d'un aldéhyde autre que l'aldéhyde formique constituent un écueil expérimental considérable. Déjà, les formals présentent entre eux des différences suffisantes pour justifier les restrictions précédentes et permettre d'attribuer à chaque acétal une individualité qui manque davantage aux éthers-sels.

Avant de donner les résultats des expériences, je crois devoir indiquer comment j'ai dosé l'aldéhyde formique qui n'a pas réagi dans la réaction :

$$CH^2O + 2\,RO\,H + (n-1)\,H^2O \rightleftarrows x\,CH^2(OR)^2$$
$$+ (n-1+x)\,H^2O + (1-x)\,CH^2O + 2(1-x)\,ROH$$

ou bien celui qu'a engendré la réaction inverse :

$$CH^2(OR)^2 + n\,H^2O \rightleftarrows x\,CH^2(OR)^2 + (n - 1 + x)\,H^2O$$
$$+ (1 - x)\,CH^2O + 2(1 - x)\,ROH.$$

Quand l'alcool est l'alcool méthylique, le glycol, l'érythrite ou la mannite on peut employer la méthode de Romijin ([1]), laquelle consiste à faire réagir l'iode en présence de potasse sur la liqueur aldéhydique et à doser ensuite l'iode qui n'a pas réagi après mise en liberté par un acide. L'équation est :

$$CH^2O + I^2 + 3\,KOH = CH\,KO^2 + 2\,KI + 2\,H^2O$$

Pratiquement, voici comment on opère. Après réaction et dilution convenable, une fraction déterminée du liquide est additionnée de $25^{cc}$, $50^{cc}$ ou même $100^{cc}$ d'iode $\frac{N}{10}$, puis de $10^{cc}$, $20^{cc}$, $30^{cc}$ de potasse $\frac{N}{2}$ en sus de celle qui répondrait à la neutralisation de l'acide employé dans la réaction étudiée. Le plus souvent cette dernière dose est très minime et peut être négligée. Après dix minutes, on ajoute une dose d'acide $SO^4H^2\,\frac{N}{2}$ équivalente à celle de la potasse et l'on titre l'iode mis en liberté par l'hyposulfite $\frac{N}{5}$ ou $\frac{N}{10}$. Les résultats concordent parfaitement même en variant beaucoup la prise d'essai. Voici un exemple :

On a fait réagir à $100°$ pendant six heures en tube scellé $1^{gr},337$ de méthylal avec $5^{gr},06$ d'eau contenant $\frac{25}{1000}$ d'acide sulfurique. Après refroidissement rapide, le liquide extrait du tube fut étendu à $125^{cc}$ : 1° $25^{cc}$ de cette liqueur ont été additionnés de $100^{cc}$ I $\frac{N}{10}$, puis de soude et, après dix minutes, d'acide en quantités suffi-

---

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, t. XVIII, p 602; 1897.

santes. Il a alors fallu employer 23cc,5 d'hyposulfite $\frac{N}{5}$. D'où, I disparu 53cc $\frac{N}{10}$, soit pour la totalité 26cc,5 d'iode normal. 2° 10cc de la même liqueur ont été additionnés de 50cc I $\frac{N}{10}$, etc. Il a fallu ensuite 14cc,4 d'hyposulfite $\frac{N}{5}$. D'où I disparu 21cc,2 $\frac{N}{10}$; soit pour la totalité 26cc,5 d'iode normal comme plus haut.

Sachant que 1000cc d'iode normal correspondent à 15gr de $CH^2O$ ou 38gr de méthylal, on trouve que la dose de méthylal disparu est $26,5 \times 0,038 = 1^{gr},007$. Il en reste $1,337 - 1,007 = 0^{gr},33$ ou 0,247 de la dose primitive.

En général, on peut estimer la limite déterminée exacte à quelques centièmes près (0,01 à 0,02).

La méthode à l'iode ne saurait être employée pour étudier le formal de l'alcool éthylique, car l'alcool réagit sur l'iode en milieu alcalin. Dans ce cas et les cas analogues, ainsi que dans beaucoup d'expériences de contrôle où l'iode avait été employé, je me suis adressé à la méthode de MM. Brochet et Cambier [1], c'est-à-dire au dosage de l'acide chlorhydrique mis en liberté par la réaction de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, suivant l'équation :

$$CH^2O + AzH^3O, HCl = HCl + CH^2 : AzOH + H^2O.$$

Pratiquement, on prend une portion déterminée de liquide, on l'additionne de quelques gouttes de méthylorange, on neutralise l'acidité qu'il présente par de la soude $\frac{N}{2}$ et l'on y ajoute ensuite une solution récente ou mieux des

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 401; 1895.

cristaux de chlorhydrate d'hydroxylamine. La teinte rouge réapparaît. La nouvelle dose de soude nécessaire pour la faire virer au jaune est celle que nécessite l'acide chlorhydrique déplacé par l'aldéhyde. Le virage, progressif, est sensiblement définitif au bout d'une heure. Les nombres trouvés ainsi sont généralement un peu plus faibles que ceux fournis par l'iode, mais la concordance est suffisante pour l'étude que j'avais en vue. Voici deux exemples :

De l'érythrite fut chauffée avec une solution d'aldéhyde formique. Le produit de la réaction, porté à $125^{cc}$, exigea pour $50^{cc}$ une consommation de soude $\frac{N}{2}$ égale à $8^{cc}$; soit $20^{cc}$ pour la totalité, alors qu'il avait été consommé $20^{cc},4$ d'iode normal. — Dans une autre expérience, du méthylal fut chauffé avec de l'eau : on trouva une consommation de soude de $30^{cc},3$ $\frac{N}{2}$ contre $30^{cc},8$ d'iode normal.

*La limite; sa réciprocité.* — Puisque la formation d'un acétal engendre de l'eau et que celle-ci détruit les acétals, la formation ne saurait être intégrale. Malgré cela, l'idée de réciprocité absolue ne me paraît pas avoir été énoncée d'une façon formelle et c'est pourquoi j'ai cru devoir l'établir expérimentalement.

Dans beaucoup de cas, je me suis borné à l'étude de la réaction décomposante de l'eau en présence d'un peu d'acide, mais après avoir constaté sur un certain nombre de systèmes que la réaction formatrice ou directe conduisait au même degré de combinaison que la réaction décomposante ou inverse. Voici les résultats relatifs à la réaction à 100° sur un certain nombre de systèmes réciproques dans lesquels on a introduit une dose de HCl correspondant à 0,018 du poids de l'eau.

La limite représente la fraction de méthylal existant.

| Réaction directe. | Limite. | Durée de chauffage. |
|---|---|---|
| | | h |
| $CH^2O + 2CH^4O$ | 0,760 | » |
| $CH^2O + 4CH^4O$ | 0,916 | 20 |
| $CH^2O + C^2H^6O^2$ (glycol) (1) | 0,763 | » |
| $2CH^2O + C^4H^{10}O^4 + 8H^2O$ | 0,575 | 40 |
| $3CH^2O + C^6H^{14}O^6 + 581H^2O$ | 0,326 | 60 |

| Réaction inverse. | Limite. | Durée de chauffage. |
|---|---|---|
| | | h |
| $CH^2(OCH^3)^2 + H^2O$ | 0,779 | 3 |
| $CH^2(OCH^3)^2 + H^2O$ | 0,784 | 6 |
| $CH^2(OCH^3)^2 + 2CH^4O + H^2O$ | 0,913 | 20 |
| $CH^2O^2C^2H^4 + H^2O$ | 0,753 | 6 |
| $C^4H^6O^4(CH^2)^2 + 10H^2O$ | 0,573 | 40 |
| $C^6H^8O^6(CH^2)^3 + 584H^2O$ | 0,319 | 60 |

Ces nombres montrent la réciprocité de la réaction aussi bien pour le cas où il n'y a qu'une molécule d'eau que lorsqu'il y en a 128 pour une molécule $CH^2O$ initiale et aussi bien pour le méthanol, alcool monovalent, que pour les divers alcools plurivalents. Les valeurs suivantes qui se rapportent à la décomposition par une seule molécule montrent les variations de la limite avec la nature de l'alcool.

| | Limite. |
|---|---|
| Méthylal + $H^2O$ $\left(HCl\ \frac{N}{2}\right)$ | 0,780 |
| Formal diéthylique + $H^2O$ | 0,743 |
| » dipropylique + $H^2O$ | 0,785 |
| » du glycol + $H^2O$ | 0,760 |
| Diformal de l'érythrite + $2H^2O$ | 0,892 |

(1) Dans le cas du glycol et de l'alcool méthylique l'aldéhyde formique fut introduit sous forme de trioxyméthylène sublimé et anhydre. Pour en provoquer la dissolution, on chauffa d'abord une heure à 130°, puis la dissolution faite, on maintint les tubes au bain-marie pendant

Il est probable que la mannite donnerait encore une limite plus élevée que l'érythrite; en effet, dans trois groupes d'expériences où 5 molécules d'eau pour 1 $CH^2O$ pouvaient être mises en liberté, j'ai trouvé les résultats suivants avec les alcools polyatomiques :

| | Limite. |
|---|---|
| $CH^2(O^2C^2H^4) + 5\,H^2O$ (réaction inverse).................... | 0,356 |
| $(CH^2)^2(O^4C^4H^6) + 2 \times 5\,H^2O$ (réaction directe et inverse).... | 0,574 |
| $(CH^2)^3(O^6C^6H^8) + 3 \times 5\,H^2O$ (réaction directe).............. | 0,756 |

On voit nettement que le formal mannitique se forme en plus grande quantité que le formal de l'érythrite qui lui-même dépasse le formal du glycol. Dans le cas de la mannite réagissant sur $3\,CH^2O + 3 \times 4\,H^2O$ le système ne tarde pas, d'ailleurs, à devenir hétérogène par suite de la cristallisation du formal peu soluble.

Enfin, un point important doit être signalé tout de suite. L'acide chlorhydrique employé n'a pas besoin d'être concentré. Dans toutes ces réactions de formation ou de décomposition l'eau contenait environ 2 pour 100 de HCl $\left(HCl\,\frac{N}{2}\right)$ : c'est dire que son action déshydratante ne saurait être invoquée pour expliquer les formations. Sa présence, on le verra plus loin, active les réactions à la façon d'un agent catalytique.

### 5. — Variations de la limite avec la dose d'eau, d'alcool ou d'aldéhyde.

Comme dans la plupart des réactions avec équilibre, la variation de la dose de l'un des facteurs du système fait varier la limite.

L'action décomposante de doses croissantes d'eau pré-

---

deux-trois heures afin que l'équilibre propre à cette température fût rétabli. L'acide chlorhydrique fut introduit à l'état gazeux, enfermé dans un petit tube qui fut ensuite brisé.

sente la plus grande netteté, comme en témoignent les chiffres suivants où concourent indifféremment les réactions de formation ou de décomposition des formals.

1° Méthylal et eau à 100° après trois à six heures, $HCl\frac{N}{2}$.

On a fait réagir 1, 2..., $n$ molécules d'eau sur le méthylal. Voici les résultats observés :

| | Limite. | | Limite. |
|---|---|---|---|
| 1 $H^2O$.... | 0,78 | 16 $H^2O$.... | 0,245 |
| 2 .... | 0,688 | 32 .... | 0,095 |
| 4 .... | 0,584 | 64 .... | 0,061 |
| 8 .... | 0,418 | 128 .... | 0,022 |

Ces résultats peuvent s'exprimer graphiquement par une courbe dont la continuité ne laisse rien à désirer.

2° Formal diéthylique et eau $\left(HCl\frac{N}{2}\right)$.

1 $H^2O$.... lim = 0,743 (à 100°) 128 $H^2O$ (à froid) décomposition complète, l'odeur du formal est presque insensible.

64 $H^2O$.... 0,052 (à 100°)

3° Formal propylique et eau $\left(HCl\frac{N}{2}\right)$, à 100°.

1 $H^2O$.... lim = 0,785; 64 $H^2O$.... lim = 0,066

4° Formal du glycol et eau à 100° $\left(HCl\frac{N}{2}\right)$.

1 $H^2O$.... lim = 0,763 5 $H^2O$.... lim = 0,356

5° Formal de l'*i.*-érythrite et eau à 100° $\left(HCl\frac{N}{2}\right)$.

1 $H^2O \times 2$.... lim = 0,892 5 $H^2O \times 2$.... lim = 0,575

16 $H^2O \times 2$.... 0,425

6° Formal de la *d.*-mannite et eau à 100° $\left(HCl\frac{N}{2}\right)$.

5 $H^2O \times 3$.... lim = 0,756 128 $H^2O \times 3$.... lim = 0,320

Chacun de ces nombres pourrait être l'objet de diverses comparaisons, mais leur discussion présenterait un caractère trop particulier. Je me bornerai à signaler ce fait intéressant : la limite paraît d'autant plus élevée que la chaleur de formation à partir des générateurs, exprimée plus haut, est elle-même plus élevée.

On peut joindre à ces résultats les expériences suivantes faites avec le triacétal de la mannite chauffé à 100° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique demi-normal. Après refroidissement prolongé le liquide agité avec du chloroforme lui cède l'acétal. Celui-ci, pesé après évaporation, permet d'évaluer la limite à froid. Dans le cas de la réaction :

$$(CH^3 - CH)^3(O^6C^6H^8) + 3 \times 16\,H^2O,$$

il y eut après le refroidissement du tube une cristallisation très abondante démontrant que la décomposition était loin d'être totale. Dans le cas où il y eut $3 \times 128\,H^2O$, employés, il ne cristallisa rien, mais le chloroforme abandonna quelques cristaux d'où l'acide sulfurique à 10 pour 100 dégagea facilement à chaud des vapeurs d'aldéhyde. Là non plus, la décomposition n'était pas totale. On trouva en définitive, avec :

$$3 \times 16\,H^2O\ldots \quad \lim = 0,33; \text{ avec } 2 \times 128\,H^2O\ldots \quad \lim = 0,014$$

valeurs moins élevées que pour le formal. L'acétal se décomposerait donc plus facilement que le formal.

*Alcool en excès.* — Tandis que la limite est 0,78 environ quand il y a les proportions $CH^2O + 2\,CH^4O$ ou $CH^2(OCH^3)^2 + H^2O$, cette limite s'élève à 0,912 si l'on double la dose d'alcool méthylique. Cette augmentation a lieu aussi avec des systèmes dilués d'eau. Par exemple, les systèmes réciproques :

$$2\,CH^2O + 4\,CH^4O + 15\,H^2O,$$

et

$$CH^2(OCH^3)^2 + 16\,H^2O + 2\,CH^4O$$

ont pour limite 0,544 au lieu de 0,245 quand il n'y a pas d'excès d'alcool méthylique; la dose de méthylal est plus que doublée.

*Excès d'aldéhyde.* — L'aldéhyde est loin d'élever la limite autant que l'excès correspondant d'alcool. C'est ainsi que le système $2CH^2O + 2CH^4O + 15H^2O$ conduit seulement à la formation de 0,36 du méthylal possible, alors qu'un seul $CH^2O$ en donne 0,245. Il y a donc avantage à employer plutôt un excès d'alcool qu'un excès d'aldéhyde.

### 6. — Influence des agents auxiliaires.

La formation et la décomposition des acétals sont influencées d'une façon considérable, quant à leur vitesse, par la présence d'un acide auxiliaire. L'acide chlorhydrique est le plus actif, l'acide sulfurique lui est inférieur et l'acide acétique est incomparablement moins énergique. Ces seules propositions permettent d'expliquer les modifications successives qu'ont subies les méthodes de préparation des acétals quant aux circonstances de temps, de températures, d'addition de substances minérales, observées par les auteurs qui se sont occupés de la formation directe des acétals. Je n'en rappellerai que les plus typiques et les plus utiles à la démonstration des propositions précédentes.

En chauffant directement ensemble l'aldéhyde et l'alcool, Geuther a obtenu l'acétal (¹); Wurtz a obtenu l'éthylidène-glycol en chauffant ensemble à 100° l'aldéhyde et le glycol ordinaires (²); cette réaction a ensuite été effectuée, par M. Lochert, avec d'autres aldéhydes, sur le glycol ou ses homologues (³).

---

(¹) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CXXVI, p. 63; 1863.
(²) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 378; 1861.
(³) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XVI, p. 48; 1889.

Dans toutes ces expériences, il faut chauffer pendant 6, 7, 10 jours, à 100° et quelquefois même plus haut. M. Lochert a constaté que le rendement n'est jamais intégral, même en employant un excès d'alcool comme il le faisait. C'est là le fait de la limitation de la réaction.

Les réactions ainsi faites sans acide sont lentes; on les active en ajoutant de l'acide acétique; c'est ainsi qu'opérait Alsberg (1) dans la série grasse; Claisen, dans la série aromatique (2), adjoignit, en plus, de l'acide chlorhydrique.

Mais ces méthodes sont toutes surpassées par celles où l'on emploie de l'acide chlorhydrique. On peut le faire agir en doses massives, et la réaction est alors rapide, comme dans les expériences de M. Meunier (3), de MM. Tollens et Schulz (4), et d'autres encore, expériences relatives, pour la plupart, aux acétals d'alcools polyatomiques. Mais ces fortes doses sont inutiles.

M. E. Fischer (5) a préparé de nombreux acétals de tous ordres, y compris des dérivés des hexoses, en faisant réagir les aldéhydes sur les alcools contenant une faible proportion de gaz chlorhydrique (0,25 à 1 pour 100); l'acétal se forme soit à froid, soit à chaud, plus rapidement dans le dernier cas. J'ai constaté qu'il n'est pas nécessaire, dans la plupart des cas, d'employer du gaz chlorhydrique; la solution suffit souvent, la limite étant abaissée, bien entendu, par la petite quantité d'eau ainsi introduite, ce qui, dans beaucoup de cas, ne la modifie que peu.

Récemment, M. Verley (6) a appelé l'attention sur le

---

(1) *Jahresb. v. Chemie*, p. 485; 1864.
(2) *Lieb. Ann. der Chem.*, t. CCXXXVII, p. 261; 1887.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXII, p. 412; 1891.
(4) *Lieb. Ann. der Chem.*, t. CCLXXXIX, p. 20; 1895.
(5) *D. ch. G.*, t. XXVI, XXVII, XXVIII; 1893-94-95, etc.
(6) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XXI, p. 275; 1899.

fait que dans la préparation des acétals de glycols, il n'est pas nécessaire d'employer des acides concentrés.

Enfin, à l'action accélératrice de l'acide chlorhydrique, on peut rattacher la méthode de MM. Trillat et Cambier [1], relative à la préparation des formals par l'action du trioxyméthylène sur les alcools en présence du perchlorure de fer anhydre. J'ai constaté que cette réaction s'effectue très rapidement en employant simplement la solution de perchlorure de fer, l'aldéhyde formique dissous et l'alcool. Ce n'est pas le rôle du perchlorure anhydre, rapproché de celui du chlorure d'aluminium, qu'il faut invoquer : c'est simplement celui de l'acide chlorhydrique fourni par l'hydrolyse de $Fe^2Cl^6$ en $Fe^2O^3$ hydraté et $HCl$ juxtaposés, hydrolyse que produit nécessairement la formation de l'eau dès le début de l'expérience. D'ailleurs, la chose se trouve mise en évidence par la séparation rapide de flocons d'oxyde ferrique, dans le cas des corps employés primitivement dissous. Telle est l'interprétation qu'il faut donner au rôle du perchlorure de fer dans lesdites expériences, rôle que MM. Trillat et Cambier n'avaient pas défini.

Il en serait de même pour tous les sels que l'eau ou l'alcool dissocient quelque peu en acide et base : sels de cuivre, de zinc, etc., à acide fort.

L'ensemble de ces méthodes relatives à la formation, celle-ci ayant lieu avec équilibre, permettrait de supposer que l'eau seule doive décomposer un acétal, puisque celui-ci se forme aussi sans acide.

En réalité, la décomposition ne commence pas ou sensiblement pas s'il n'y a pas d'acide, tandis que la formation s'effectue. Je citerai, à cet égard, les expériences suivantes :

Si l'on abandonne le système $CH^2(OCH^3)^2 + 16\,H^2O$ en

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XI, p. 749, 752 ; 1894.

tube scellé à la température ordinaire, on ne trouve même pas $\frac{1}{1000}$ de méthylal détruit, au bout de trois cent trente-trois heures. Bien plus, le système $CH^2(OCH^3)^2 + 128 H^2O$ chauffé sans acide à 100°, en tube scellé, n'a pas donné de décomposition appréciable après huit et même quarante heures; au bout de deux cent seize heures on n'a trouvé que 0,9 pour 100 au plus de $CH^2O$ formé. La décomposition est presque nulle alors que quelques heures, et même une heure, suffisent pour atteindre la limite s'il y a de l'acide présent. Ce sont là des circonstances précieuses, puisqu'elles permettent de faire recristalliser les acétals solides dans l'eau pure, ou de laver longuement les liquides.

Au contraire, une solution, sans acide, de $CH^2O$ dans l'alcool méthylique (¹), répondant à la concentration $1,6\,CH^2O + 2\,CH^4O$ contenait, au bout de six cent cinquante heures, 35 pour 100 de méthylal formé par rapport à une combinaison totale de l'alcool. Mais l'addition d'acide active singulièrement la combinaison : ainsi, le système $CH^2O + 2\,CH^4O$ additionné de $\frac{1}{1000}$ de gaz chlorhydrique contenait déjà, après vingt-trois heures à la température ordinaire, 25 pour 100 du méthylal possible, soit le $\frac{1}{3}$ de la limite.

Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on emploie de l'acide acétique, on n'arrivera à une vitesse comparable à celle que fournit le premier qu'en forçant considérablement sa dose. Enfin, des complications surviennent par suite de la formation d'éther acétique dont on peut, il est vrai, se débarrasser par les alcalis, lesquels n'altèrent pas les acétals.

(¹) Ces solutions sont remarquables en ce qu'elles sont beaucoup plus denses que ne le laisserait supposer un mélange de $CH^2O$ liq. et $CH^4O$ liq. tous deux de densité inférieure à 0,8. La solution $1,6\,CH^2O$ dans $2\,CH^4O$ est notablement plus dense que l'eau. Il y a donc une contraction considérable. *Voir* aussi *Ann. de Chim. et Phys.*, 7ᵉ série, t. XV, p. 554; 1898.

L'acide sulfurique peut s'employer, mais il n'est pas à conseiller; il formera des éthers sulfuriques qui atténueront encore son action, laquelle, pour la concentration équivalente, n'est déjà que la moitié de celle de l'acide chlorhydrique.

Toutes ces conditions offrent un parallélisme frappant avec celles de l'éthérification. Comme la formation des éthers-sels, la formation des éthers d'aldéhyde ou acétals se trouve activée par les acides minéraux.

Je passe maintenant à l'étude détaillée des expériences qui ont permis les discussions précédentes.

*Décomposition à* 100°. — Elle est très rapide : au bout de trois heures avec le méthylal et 1 molécule d'eau acidulée au titre $HCl\,\frac{N}{2}$, elle est sensiblement à sa limite. Ordinairement, je chauffais six heures lorsqu'il s'agissait du méthylal; pour d'autres formals, principalement ceux qui forment des systèmes hétérogènes, soit au début seulement, soit jusqu'à la fin, j'ai chauffé plus longtemps pour être certain d'avoir atteint la limite. C'est ainsi, par exemple, que le triformal de la mannite ne se dissout complètement à chaud qu'au bout de plusieurs heures, même avec H Cl normal. A ce moment, on peut s'assurer que la décomposition n'est pas à son terme : il suffit de refroidir le tube pour faire cristalliser le produit. Aussi la chauffe a-t-elle été prolongée jusqu'à soixante heures, et la grandeur de la limite vérifiée par la réaction de combinaison.

*Influence de la concentration et de la nature de l'acide.* — J'ai fait un certain nombre d'expériences que voici :

| Systèmes. | Concentration. | Durée. | Limite. |
|---|---|---|---|
| $CH^2(OCH^3)^2 + 16\,H^2O$.. | $HCl\,\frac{N}{2}$ | 10h | 0,244 |
| » | HCl N | 9 | 0,266 |
| » | $SO^4H^2\,\frac{N}{2}$ | 6 | 0,247 |

| Systèmes. | Concentration. | Durée. | Limite. |
|---|---|---|---|
| $CH^2(OCH^3)^2 + 32H^2O$.. | $HCl\frac{N}{2}$ | 1h | 0,105 |
| » | $HCl\frac{N}{2}$ | 2 | 0,093 |
| » | $HCl\frac{N}{2}$ | 17 | 0,095 |
| » | HCl N | 10 | 0,095 |

On voit que la variation est à peu près nulle quand on remplace l'acide demi-normal par de l'acide normal, ou bien enfin par de l'acide sulfurique. De plus, l'expérience avec $32H^2O$ montre qu'au bout d'une heure la décomposition a presque atteint sa limite.

*Décomposition à froid.* — Ici, la progression de la décomposition s'observe facilement, car la réaction est lente et exige plusieurs journées; de plus, on observe une variation dans la vitesse suivant la concentration de l'acide et sa nature. J'ai étudié la décomposition du méthylal en présence de 16 et de $128H^2O$. Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux suivants, où sont indiquées la concentration de l'acide, sa nature et la dose de méthylal restant. De plus, j'ai indiqué dans un troisième Tableau ce que deviendrait cette dose, dans le cas de $HCl\frac{N}{2}$, si l'on rapportait le méthylal restant à décomposer réellement, non pas à l'unité, mais à la dose décomposable, soit 0,697 pour $16H^2O$ et 0,97 pour $128H^2O$.

*Méthylal* + $16H^2O$ à 14°-16°.

| HCl N. | | $HCl\frac{N}{2}$. | | $HCl\frac{N}{2}$. | | $SO^4H^2\frac{N}{2}$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temps. | M. | Temps. | M. | Temps. | M. | Temps. | M. |
| 5 | 0,835 | 17,5h | 0,803 | 16h | 0,838 | 16,5h | 0,917 |
| 28 | 0,446 | 37 | 0,596 | 44 | 0,625 | 46 | 0,815 |
| 44,5 | 0,376 | 69 | 0,485 | 89 | 0,374 | 69 | 0,754 |
| 93 | 0,31 | 113 | 0,37 | 262 | 0,31 | 113 | 0,616 |
| 216 | 0,305 | 168 | 0,349 | » | » | 191 | 0,300 |
| » | » | 329 | 0,30 | » | » | » | » |

*Méthylal* + 128 $H^2O$ à 14°-16°.

| $HCl\frac{N}{2}$. | | $HCl\frac{N}{16}$. | | $SO^4H^2\frac{N}{2}$. | | $C^2H^4O^2\frac{N}{2}$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mps. | M. | Temps. | M. | Temps. | M. | Temps. | M. |
| h | | h | | h | | jours | |
| 21 | 0,642 | 16 | 0,975 | 3 | 0,958 | 4 | 0,995 |
| 46 | 0,382 | 44 | 0,934 | 21 | 0,769 | 10 | 0,985 |
| 70 | 0,237 | 120 | 0,886 | 52 | 0,625 | 34 | 0,964 |
| 96 | 0,139 | 262 | 0,738 | 74 | 0,535 | 45 | 0,955 |
| 20 | 0,096 | 384 | 0,676 | 117 | 0,368 | » | » |
| 86 | 0,079 | 720 | 0,452 | 172 | 0,282 | » | » |
| 40 | 0,056 | 864 | 0,374 | 289 | 0,144 | » | » |
| 28 | 0,039 | 1536 | 0,240 | 574 | 0,086 | » | » |

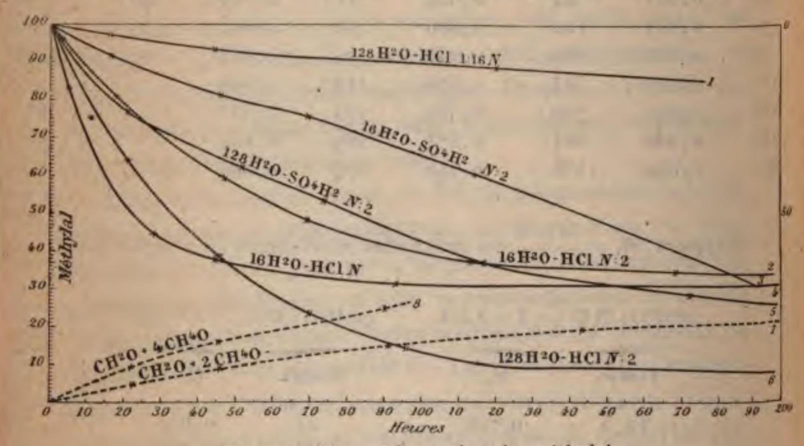
*Rapport* $M_1 = \frac{M - l}{1 - l}$ *au méthylal réellement décomposable.*

| 16 $H^2O$; $HCl\frac{N}{2}$; $l = 0,303$. | | 128 $H^2O$; $HCl\frac{N}{2}$; $l = 0,03$. | |
|---|---|---|---|
| Temps. | $M_1$. | Temps. | $M_1$. |
| h | | h | |
| 17,5 | 0,718 | 21 | 0,630 |
| 47 | 0,420 | 46 | 0,363 |
| 69 | 0,261 | 70 | 0,214 |
| 113 | 0,096 | 96 | 0,112 |
| 168 | 0,067 | 120 | 0,068 |
| » | » | 186 | 0,050 |

L'ensemble peut se résumer graphiquement par des courbes qui parlent mieux aux yeux. L'ordonnée 0 — 100 indique la dose M de méthylal encore existante, l'abscisse les temps en heures. D'emblée, l'on voit que la décomposition est plus rapide avec HCl N qu'avec $HCl\frac{N}{2}$ et surtout qu'avec $HCl\frac{N}{16}$ et cela dans l'expérience faite en présence de 16 $H^2O$ aussi bien que dans celle faite en présence de 128 (comparer les courbes 4, 2, 1 et 6, 1). De plus, si l'on construisait les courbes où M a été transformé en $M_1$, on verrait qu'elles se juxtaposeraient presque, ce qui veut

dire *a priori* que la constante de décomposition est la même (ou à peu près) pour deux dilutions dans le rapport de 1 : 8. On verra plus loin que le calcul vérifie cette relation.

Les courbes relatives à l'acide sulfurique (3, 5) et à l'acide chlorhydrique $\frac{1}{16}$ normal (1) sont loin de présenter la régularité de celles où l'acide est plus concentré. On



Décomposition et formation du méthylal.

peut seulement dire qu'au début l'acide sulfurique ne décompose que la moitié de la dose décomposée dans le même temps par l'acide chlorhydrique de même concentration. Ensuite son action devient assez irrégulièrement décroissante et paraît même s'accélérer vers la fin.

Quant à l'acide acétique, ce n'est plus par heures, mais par jours qu'il faut compter pour arriver à décomposer quelques centièmes.

J'ai aussi fait quelques expériences avec le formal diéthylique. Dissous dans 128 $H^2O$ au titre HCl $\frac{N}{2}$ il a fourni les valeurs suivantes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Après | 21 | heures, | formal restant... | 0,134 |
| » | 46 | » | » | 0,028 |
| » | 71 | » | » | à peine traces d'odeur. |

Il se décompose donc plus rapidement que le méthylal, fait encore en relation possible avec une chaleur de formation un peu moindre à partir des générateurs. Dans une autre expérience, je l'ai mis en contact avec $16\,H^2O\left(HCl\,\frac{N}{2}\right)$ ; le système est hétérogène et il faut l'agiter de temps en temps pour activer la décomposition. Au moment où la solution est complète, il existe encore 0,287 de formal ; huit jours après on en trouve 0,21, valeur qui ne change plus avec le temps et qui constitue la limite de décomposition à froid.

*Formation à* 100° *et à froid.* — La formation à 100° atteint aussi très rapidement sa limite et il y a là un fait qui mérite attention : c'est qu'il n'est pas nécessaire d'employer l'acide à concentration déshydratante, et que la formation s'effectue, elle aussi, progressivement en présence d'eau ; cette formation met au plus haut point en relief la nature des réactions et leur nécessité jusqu'à un équilibre déterminé.

Ainsi, le système $CH^2O + 2\,CH^4O + 15\,H^2O\left(HCl\,\frac{N}{2}\right)$ contenait après soixante-douze heures 0,051 de méthylal, et après deux cent soixante-quatre heures 0,206.

Le même système, avec de l'acide $\frac{2}{3}$ normal, a donné les valeurs suivantes (courbe 7) :

| Temps. | Méthylal formé. | Temps. | Méthylal formé. |
|---|---|---|---|
| h | | h | |
| 22,5 | 0,0455 | 143,5 | 0,189 |
| 46 | 0,089 | 235 | 0,233 |
| 91 | 0,150 | 379 | 0,250 |
| » | » | 1272,0 | 0,280 |

La limite serait 0,303 d'après les expériences de décomposition ; on voit qu'elle ne s'atteint que lentement.

S'il y a une dose double d'alcool la réaction va au début environ deux fois plus vite, l'acide étant, bien entendu, à la même concentration. On a les nombres sui-

vants (courbe 8) :

| Temps. | Méthylal formé. par rapport à $CH^2O$. | Temps. | Méthylal formé. |
|---|---|---|---|
| 22$^h$ | 0,090 | 235$^h$ | 0,408 |
| 45,5 | 0,159 | 380 | 0,479 |
| 90,5 | 0,243 | 912 | 0,538 |
| 143,0 | 0,327 | 1272 | 0,542 |

La limite est beaucoup plus élevée et sensiblement la même qu'à chaud.

On peut voir que les courbes représentatives de la formation ont une allure bien continue; seulement elles sont très surbaissées par rapport aux courbes de décomposition, ce qui laisse supposer que les constantes dans l'équation de décomposition ne sont pas les mêmes que dans l'équation de formation.

En présence d'un excès d'aldéhyde, la réaction est de même progressive, mais, ainsi que je l'ai indiqué plus haut, la limite n'est qu'à peine augmentée, d'où la conclusion pratique d'employer de préférence un excès d'alcool plutôt qu'un excès d'aldéhyde. Il est remarquable que c'est ce qu'ont presque toujours observé les auteurs qui ont préparé les acétals par union directe des générateurs. (*Cf.* les Mémoires cités.)

§ 7. — Influence de la température.

Je n'ai fait que peu d'expériences sur ce point : avec le système $CH^2(OCH^3)^2 + 16\,H^2O$, j'ai trouvé dans plusieurs expériences spéciales que la limite à 100° était un peu plus faible qu'à 15°, soit 0,25 au lieu de 0,30; mais ces expériences demandent à être faites d'une façon un peu plus précise, par exemple en restreignant l'espace occupé par la vapeur, lequel n'était pas négligeable. D'un autre côté, le système $CH^2(OCH^3)^2 + 2\,CH^4O + 16\,H^2O$ m'a

fourni les mêmes chiffres à 100° et 15°. Il n'y a, d'ailleurs, pas là contradiction, mais, je le répète, il y a intérêt à refaire les expériences de cet ordre, car le déplacement de l'équilibre avec la température est un des moyens de fixer la chaleur dégagée dans les réactions, qui trouverait ici son application.

### 8. — Lois des réactions a la température ordinaire.

Les expériences de formation et de décomposition à froid relatées ci-dessus ont été faites à une température comprise entre 14° et 17°. On peut se demander si les nombres observés obéissent aux lois ordinaires des réactions relatives à l'action de masse. Dans le but de vérifier ces lois, j'ai calculé les constantes des équations qui expriment les différentes hypothèses que l'on peut faire sur la marche de ces réactions.

I. L'hypothèse la plus simple, étant donnée une décomposition par une dose d'eau supposée constante en raison de son excès par rapport aux autres corps, consiste à supposer que la dose réellement décomposable de méthylal, au temps $t$, où il en existe encore $x$, est $x-l$, $l$ étant la limite de décomposition. On pose alors :

$$-dx = K(x-l)dt,$$

K exprimant la vitesse relative à la décomposition s'il y avait 1 mol. de méthylal à décomposer entièrement. Ceci revient à supposer que ni l'alcool, ni l'aldéhyde engendrés dans la réaction, ni le méthylal existant à la limite, n'exercent d'action sur la marche de la réaction. De l'équation précédente, on tire :

$$-\log(x-l) = Kt + \text{const.}$$

quand $t=0$, $x=1$. D'où const. $= -\log(1-l)$ et, par suite,

$$\text{(I)} \qquad \log\frac{1-l}{x-l} = Kt \qquad \text{ou} \qquad K = \frac{1}{t}\log\frac{1-l}{x-l}.$$

II. La seconde hypothèse consiste à supposer que l'aldéhyde ou l'alcool reforment du méthylal proportionnellement à la masse de l'*un* d'eux, l'autre n'agissant guère qu'en augmentant la dose du liquide inerte étranger aux molécules intéressées. Si $K_1$ est la vitesse de formation pour $1\,CH^2O$ réagissant sur $2\,CH^4O$ et $K_2$, la vitesse de décomposition quand il y a $1\,CH^2(OCH^3)^2$ on aura, au moment $t$ où $x$ de méthylal existe encore :

$$-dx = K_2 x\,dt - K_1(1-x)\,dt,$$

ou, en observant qu'au moment de l'équilibre $\frac{dx}{dt} = 0$ et $x = l$,

$$-dx = K_2\left[x - \frac{l}{1-l}(1-x)\right]dt = K_2\frac{x-l}{1-l}dt.$$

D'où : $-\log(x-l) = \frac{K_2 t}{1-l} + \text{const}.$

Et, en observant que pour $t = 0$, $x = 1$,

$$\text{(II)} \qquad \frac{1}{t}\log\frac{1-l}{x-l} = \frac{K_2}{1-l} = \frac{K_1}{l} = K_{II}.$$

La constante $K_{II}$ est donc égale à $K_1$ et, par suite, l'obtention d'un nombre constant ne vérifie pas plus une hypothèse que l'autre. Toutefois, de $K_{II}$ on peut déduire les grandeurs $K_1$ et $K_2$ qui prennent chacune une signification différente ; on a encore $K_{II} = K_1 + K_2$, ainsi qu'il est facile de le vérifier en posant successivement $\frac{K_1}{K_2} = \frac{l}{1-l}$ et $\frac{K_1+K_2}{K_2} = \frac{1}{1-l}$ ou $K_1 + K_2 = \frac{K_2}{1-l} = K_{II}$.

III. On peut enfin supposer, plus légitimement, que la formation est proportionnelle à *chacun* des produits de dédoublement. On a alors :

$$-dx = -K_1(1-x)^2\,dt + K_2 x\,dt,$$

ou, en observant que, lorsque $\frac{dx}{dt} = 0$, on a $x = l$ et, par

uite, $K_1 = K_2 \frac{l}{(1-l)^2}$,

$$dx = K_2 \frac{l}{(1-l)^2}\left[x^2 - \frac{x}{l}(1+l^2)+1\right],$$

t, après quelques transformations et élimination de la onstante,

$$\text{(III)} \quad \frac{1}{t}\log\frac{l\left(\frac{1}{l}-x\right)}{x-l} = K_2\frac{1+l}{1-l} = K_1\frac{1-l^2}{l} = K_{III}.$$

Telles sont les trois équations relatives aux trois hypoèses.

Soit l'expérience $CH^2(OCH^3)^2 + 128H^2O\left(HCl\frac{N}{2}\right)$, où limite $l = 0,03$; les valeurs obtenues sont les suivantes, lculées avec des logarithmes décimaux :

| Temps. | $x$ = méthylal restant. | $K_I$ ou $K_{II}$. | | $K_{III}$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| h | | | | | |
| 21...... | 0,642 | 952 | Moy. $965, 10^{-5}$ | 975 | Moy. $981, 10^{-5}$ |
| 46...... | 0,518 | 957 | | 975 | |
| 70...... | 0,237 | 958 | | 972 | |
| 96...... | 0,139 | 988 | | 1000 | |
| 120...... | 0,096 | 972 | | 983 | |
| 186...... | (0,079) | (696) | | (704) | |

Les K sont sensiblement constants; dans les limites où on a l'habitude de regarder les résultats comme bons, on e saurait avoir de préférence. Le temps a cependant varié e 1 à 6, et le méthylal décomposé dans des proportions galement considérables. Mais on pourrait objecter qu'à use de la petitesse de $l$, l'expression $\log\frac{l\left(\frac{1}{l}-x\right)}{x-l}$ ou g $\frac{1-lx}{x-l}$, se rapproche beaucoup de $\log\frac{1-l}{x-l}$.

Aussi ai-je fait le calcul pour $l = 0,303$, dans le cas de $H^2(OCH^3)^2 + 16H^2O\left(HCl\frac{N}{2}\right)$; j'y ai ajouté la va-

leur $x'$, calculée avec la moyenne de $K_I = 0,00843$ :

| Temps. | $x$. | $x'$. | $K_I$ ou $K_{II}$. | | $K_{III}$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| h | | | | | | |
| 17,5.. | 0,803 | 0,799 | 825 | Moy. | 1026 | Moy. |
| 47.... | 0,596 | 0,583 | 801 | $843,10^{-8}$ | 951 | $985,10^{-8}$ |
| 69.... | 0,485 | 0,486 | 845 | | 969 | |
| 113.... | 0,370 | 0,380 | 900 | | 993 | |
| 168.... | (0,349) | 0,333 | (702) | | (765) | |

Les résultats attestent encore la constance dans les deux cas; de plus, la valeur $x'$ s'approche de $x$ dans les limites inhérentes aux erreurs d'expériences. Enfin, remarquons que $K_I$ avec $16 H^2O$ est presque égal à $K_I$ avec $128 H^2O$, bien que la dilution soit huit fois moins grande; cela explique ce que nous avons dit antérieurement à propos de l'indifférence du volume occupé par le méthylal.

Si la décomposition est plus rapide, comme, par exemple, en remplaçant l'acide $\frac{N}{2}$ par de l'acide N, on a les résultats suivants :

| Temps. | $x$. | $K_I$ ou $K_{II}$. | | $K_{III}$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| h | | | | | |
| 5...... | 0,835 | 234 | Moy. | 295 | Moy. |
| 28...... | 0.446 | 245 | $229,10^{-4}$ | 279 | $261,10^{-4}$ |
| 44,5.... | 0,376 | 220 | | 244 | |
| 93...... | 0,310 | 216 | | 226 | |

Les nombres sont un peu moins concordants pour $K_{III}$ que pour $K_I$ ou $K_{II}$. Mais on peut dire qu'il s'agit ici de réactions assez progressivement régulières. Toutefois, lorsque l'on approche de la limite, la constante s'abaisse. Il en est ainsi dans la plupart des réactions de ce genre.

On pourrait, des valeurs $K_{II}$ ou $K_{III}$, tirer les valeurs $K_1$ et $K_2$ relatives aux vitesses de formation et de décomposition. On verra plus loin que ces valeurs ne sont pas les mêmes, suivant que l'on part d'un système en décomposition ou en formation. Remarquons seulement que la valeur relative à K pour HClN est plus que double de celle rela-

tive à K pour $HCl\frac{N}{2}$, le rapport étant environ 2,5. Il s'ensuit que, si l'on emploie un acide très concentré en dose suffisante pour apporter aussi l'eau nécessaire à la décomposition, la limite sera rapidement atteinte. En fait, la décomposition du méthylal par HCl concentré est extrêmement rapide.

Quant à l'acide sulfurique étendu, il donne pour K des valeurs plus faibles que HCl correspondant. Je ne crois utile de rapporter que l'expérience

$$CH^2(OCH^3) + 16H^2O\left(SO^4H^2\frac{N}{2}\right),$$

la plus régulière.

| Temps. | $x$. | $K_I$ ou $K_{II}$. | |
|---|---|---|---|
| 16,5 h ....... | 0,917 | 333 | Moyenne |
| 46......... | 0,815 | 292 | $302, 10^{-5}$ |
| 69......... | 0,744 | 274 | |
| 113......... | 0,616 | 308 | |
| 191......... | (0.295) | | |

La valeur de K montre surtout que la vitesse est près de trois fois moindre que celle imprimée par l'acide chlorhydrique de même concentration. Pour $128 H^2O$, on obtient des nombres passant progressivement de 636 à 400, puis $300, 10^{-5}$ après des temps de 3, 60 et 300 heures, valeurs également moindres que pour HCl.

Au lieu de la décomposition, on peut mettre en équation la formation du méthylal. Dans ce cas, on a les trois équations suivantes, répondant aux trois hypothèses :

(I) $$dx = K(l - x)\,dt,$$

(II) $$dx = K_1(1 - x)\,dt - K_2 x\,dt,$$

(III) $$dx = K_1(1 - x^2)\,dt - K_2 x\,dt,$$

en supposant toujours la dose d'eau comme constante. Ces équations ont les mêmes intégrales générales que les précédentes, et, pour les approprier au cas de la formation, il

suffit d'observer que, lorsque $t = 0$, $x = 0$. On trouve ainsi définitivement :

$$\text{(I)} \qquad \frac{1}{t}\log\frac{l}{l-x} = K_{I},$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{1}{t}\log\frac{l}{l-x} = \frac{K_1}{l} = \frac{K_2}{1-l} = K_{II},$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{1}{t}\log\frac{l^2\left(\frac{1}{l}-x\right)}{l-x} = K_1\frac{1-l^2}{l} = K_2\frac{1+l}{1-l} = K_{III}.$$

En voici une application. On a fait réagir $CH^2O$ sur $2CH^4O$ en présence de $16H^2O\left(HCl\frac{2N}{3}\right)$. Ici, $l = 0,303$.

| Temps. | $x$. | $K_I$ ou $K_{II}$. | | $K_{III}$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 22,5h.... | 0,0455 | 314 | Moy. $321 , 10^{-5}$ | 293 | Moy. $292 , 10^{-5}$ |
| 46...... | 0,089 | 328 | | 302 | |
| 91...... | 0,150 | 326 | | 303 | |
| 143,5.... | 0,189 | 296 | | 278 | |
| 235...... | 0,233 | (271) | | (258) | |

Comme dans toutes les autres expériences, K faiblit au bout d'un certain temps. Là aussi, sa valeur suivant I, II, III est sensiblement constante.

Pour la réaction de décomposition avec $HCl\frac{2N}{3}$ on aurait environ, d'après les valeurs relatives à HCl N et $HCl\frac{N}{2}$, une constante de $K_I$ ou $K_{II}$ égale à $1400\ 10^{-5}$ et $K_{III}$ égale à $1600.\ 10^{-5}$, c'est-à-dire une constante calculée près de 3 fois plus forte que celle que l'on observe dans la formation; comme $K_1$ et $K_2$ dans les hypothèses II et III ont la même signification et les mêmes coefficients définitifs, il semble donc que l'effet hypothétique d'une formation simultanée de la décomposition suive pendant cette décomposition un autre régime que pendant la formation. Il en est de même pour l'effet inverse de la décomposition hypothétique pendant la

formation de l'acétal. On ne saurait donc, d'après cela, croire à l'existence de ces réactions simultanées, à moins d'admettre qu'elles subissent un régime spécial suivant que l'on est de l'un ou de l'autre côté de la limite.

Il est remarquable que l'hypothèse I, qui consiste à admettre l'inertie des masses présentes autres que celles qui concourent à la réaction constatable, se trouve ainsi, par exclusion, devenir la plus plausible. En effet, elle ne fait intervenir qu'une seule réaction à régime indépendant et propre, suivant que l'on va à la limite à partir du composé ou des composants. La seule condition qui relierait les deux réactions serait la même valeur du rapport $\frac{K_1}{K_2}$, mais non l'identité de $K_1$ et $K_2$. S'il est possible de mettre les phénomènes envisagés sous une forme mathématique, on voit aussi qu'il serait futile de vouloir tirer des conclusions absolues de la vérification des équations théoriques, différentes hypothèses se trouvant vérifiées en même temps. Il serait cependant utile de chercher à faire des expériences très précises sur cette question.

---

Certaines conséquences découlent directement de la notion de limite établie par les précédentes recherches; en plus de celles qui seront développées dans un paragraphe ultérieur et qui se rapportent à l'action des alcools sur les acétals, on peut citer la formation des acétals dans les alcools vieillis et les phénomènes dits *de réversion*.

La présence de l'acétal dans les alcools bruts et les vieux vins, signalée il y a si longtemps par Dœbereiner, dans les têtes d'alcools, constatée par Krœmer, Pinner, Kekulé, dans les vieux esprits, récemment démontrée par M. Trillat [1], cette présence, dis-je, s'explique facilement si l'on considère que l'aldéhyde se forme dans la fermentation

---

[1] *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, p. 239; 1899.

alcoolique ou naît par oxydation, aux dépens de l'alcool, auquel il s'unit nécessairement avec le concours du temps; l'acétal se forme ainsi peu à peu et contribue peut-être au développement progressif du bouquet des alcools.

Une autre question est la suivante. Certains corps réputés être des acétals, les saccharoses ou bioses, par exemple, ont-ils une limite de dédoublement? *A priori*, il semble que non; mais il faut réfléchir que l'on fait toujours intervenir beaucoup d'eau et que parties égales de biose et d'eau constituent déjà un système de $19^{mol}$ d'eau pour $1^{mol}$ de biose. Or, M. Wohl nous a appris que, en solution concentrée, il y a réellement un arrêt ou un phénomène de retour, une *réversion;* ces phénomènes attestent évidemment l'existence d'une limite analogue à celle des acétals. Mais ce n'est pas tout, le but des phénomènes de limite peut être la formation d'un corps différent du générateur, parce que les produits de dédoublement, s'ils sont identiques, peuvent se combiner d'une autre façon, ou bien, s'ils sont différents, se combiner seul à à seul et non l'un avec l'autre; de plus, le biose formé est susceptible de réagir à son tour, en vertu de réactions analogues qui se poursuivent, et ainsi naissent les substances dextriniformes qui peuvent masquer le produit primordial de la réversion et en rendre l'extraction très pénible. Il suffira de rappeler les expériences de MM. Grimaux et Lefèvre et l'histoire de l'isomaltose de M. Em. Fischer; et dans un autre ordre d'idées, où l'agent catalytique acide est remplacé par un ferment, la réversibilité de la décomposition du maltose en glucose, sous l'influence de la maltase suivant Hill [1], ou de la formation de l'isomaltose par le glucose suivant de plus récentes recherches d'Emmerling [2].

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXII, p. 670; 1899.

(2) *D. chem. Gesell.*, t. XXXIV, p. 600; 1901.

# DÉTERMINATION DU POINT D'ÉBULLITION DE L'HYDROGÈNE LIQUIDE AU MOYEN DE THERMOMÈTRES A GAZ HYDROGÈNE ET HÉLIUM ;

PAR M. JAMES DEWAR.

---

Dans un Mémoire précédent [1] nous avons montré que le thermomètre à résistance de platine donnait comme point d'ébullition de l'hydrogène $-238°,4$ C, ou $34°,6$ absolus. Comme cette détermination dépendait d'une loi empirique, corrélative de la température et de la résistance, qui pouvait ne plus être exacte à une telle température, et qui, en tous cas, était déduite par extrapolation, il devenait nécessaire d'avoir recours au thermomètre à gaz.

Dans nos nouvelles expériences, le thermomètre à pression constante n'a aucun avantage sur le thermomètre à volume constant. L'action simultanée d'une haute température et d'une grande variation de pression ne doit pas se présenter, car on n'observe que des températures très basses et des pressions inférieures à une atmosphère. L'action de la pression sur le réservoir du thermomètre fut déterminée avec soin, elle ne faisait pas varier le volume de $\frac{1}{60000}$. Ceci étant établi, il y a un grand avantage dans l'emploi du thermomètre à volume constant, parce que dans ce cas il n'est pas nécessaire de connaître le volume du réservoir et le volume de l'espace extérieur. Il est seulement nécessaire de connaître le rapport de ces volumes, et ce rapport n'entre que dans les petits termes du calcul

---

[1] *On the boiling point of liquid hydrogen under reduced pressure* (*Roy. Soc. Proc.*, Vol. LXIV, p. 227; 1898).

et n'est pas un facteur important dans l'estimation de températures aussi basses.

Deux thermomètres à volume constant (nommés n° I et n° II) servaient aux déterminations ; chaque réservoir avait un volume d'environ $40^{cc}$, et le rapport de l'espace extérieur au volume du réservoir était respectivement de $\frac{1}{50}$ et $\frac{1}{115}$.

Dans la figure représentant l'appareil, A est le réservoir du thermomètre, enveloppé par un tube à double paroi et vide, qui contient l'hydrogène liquide. On peut faire le vide sur l'hydrogène lorsqu'il est nécessaire; B est un manomètre spécial pour ramener le mercure à un volume constant en C, et D est le baromètre. Les lectures étaient faites sur une échelle fixe au moyen d'une lunette à réticule munie d'un viseur. Une lunette semblable était définitivement fixée pour viser le niveau auquel on devait ramener le volume. Il était avantageux de placer sur le même support ces lunettes et celle qui servait à lire la hauteur barométrique (*fig.* 1).

La formule employée pour les calculs est indiquée par Chappuis dans les *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures*, t. VI, p. 53.

Cette formule est

$$(1)\quad \left(V_0 + \frac{v}{1+\alpha T}\right) H_0 = \left[\frac{V_0(1+\delta T) + \beta h}{1+\alpha T} + \frac{v}{1+\alpha t}\right](H_0 + h)$$

dans laquelle :

$V_0$ est le volume du réservoir à 0°.

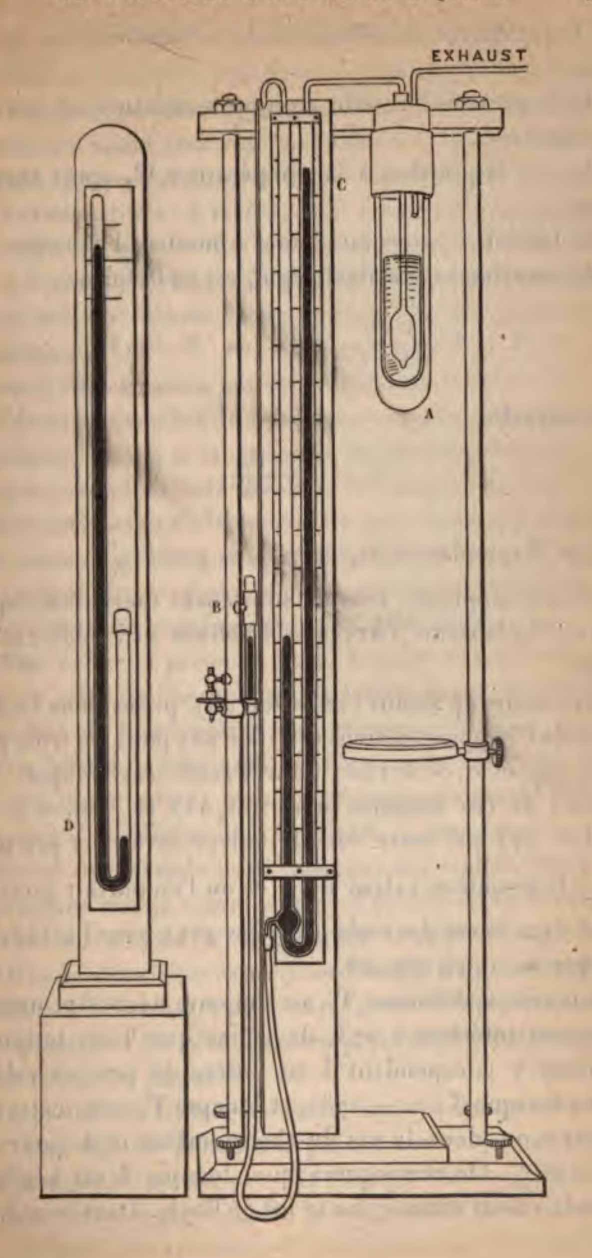
T la température du réservoir mesurée à partir de 0°,

$v$ le volume de l'espace extérieur à la température ambiante,

$t$ la température ambiante,

$\alpha$ le coefficient de dilatation du thermomètre à gaz,

$\beta$ le coefficient de changement de volume du réservoir dû à la pression,


EXHAUST
C
A
B
D

$\delta$ le coefficient de dilatation de la substance du réservoir,

$H_0$ la pression initiale (toujours réduite à 0° dans ces expériences).

$H_0 + h$ la pression à la température T, après corrections.

En faisant $\beta = 0$ comme on l'a montré, l'équation (1), après transformation algébrique, est de la forme

$$(2) \qquad T' = T_1 \frac{273 + t + x\,273}{273 + t - x\,T_1} \quad \text{ou} \quad T = T_1\theta$$

dans laquelle

$$(3) \qquad T_1 = \frac{P - P_0}{\alpha P_0 - \delta P}.$$

$P_0$ et P remplacent $H_0$ et $H_0 + \alpha$, et $x = \frac{v}{V_0}$.

Les gaz employés comme substances thermométriques étaient l'hydrogène, l'oxygène, l'hélium et l'acide carbonique.

Les valeurs de $\alpha$ dans l'équation (3), prises dans le Mémoire de Chappuis, étaient 0,00 366 254 pour les trois premiers gaz et 0,00 371 634 pour l'acide carbonique. Les inverses de ces nombres sont 273,035 et 269,083. Le nombre 273 qui entre dans la valeur de $\theta$ est à peu près égal à la première valeur de $\frac{1}{\alpha}$, et on l'employait pour le calcul dans le cas des trois premiers gaz ; pour l'acide carbonique on a pris 269,083.

Dans ces expériences, $T_1$ est toujours négatif et numériquement inférieur à 273, de même que $\theta$ est toujours supérieur à 1; cependant il en diffère de peu, sa valeur étant 1 lorsque $T_1 = -273°$, et lorsque $T_1 = 0$, cette valeur est 1,02, dans le cas du thermomètre n° I, pour lequel $x = \frac{1}{50}$. On remarquera que, lorsque $\delta$ est négligé, $T_1$ est la valeur donnée par la loi de Boyle. Dans ce cas, la

formule de Chappuis peut être appliquée plus facilement, car $T_1$ peut être calculé plus rapidement, et le facteur de correction $\theta$ peut être appliqué ensuite si on le désire.

Dans la première expérience (n° 1 du Tableau I ci-joint), le thermomètre n° 1 était rempli avec de l'hydrogène obtenu par électrolyse. La pression initiale à 0° était environ $\frac{3}{8}$ d'atmosphère et était prise à basse température pour éviter de tenir compte de la condensation sur les parois du réservoir.

Deux autres causes pouvaient produire une contraction de volume anormale à de très basses températures : c'étaient la polymérisation et la présence de gaz liquéfiables à une température supérieure à celle de l'hydrogène en ébullition. La détermination de la densité du gaz à son point d'ébullition montra qu'il n'y avait pas de polymérisation, et ceci fut prouvé plus tard par la constance du point d'ébullition en prenant des pressions initiales différentes.

Pour éviter la présence de gaz à point d'ébullition supérieur à celui de l'hydrogène, on faisait passer dans le thermomètre de l'hydrogène électrolytique pendant quatre-vingts heures, après quoi on fermait le réservoir. Nous avons calculé que la quantité d'oxygène capable d'élever le point d'ébullition de 1° était de 3 pour 100 environ, quantité trop grande pour échapper aux recherches. Cette expérience donna comme point d'ébullition de l'oxygène — 182°,2 ; celui de l'hydrogène fut — 253°.

Dans la deuxième expérience (n° 2), on construisit un nouveau thermomètre avec une valeur de $x$ inférieure à la précédente, et de plus grandes précautions furent prises pour éviter les impuretés.

Le palladium hydrogéné était employé comme source de gaz. Une tige de palladium pesant environ 120$^{gr}$ me fut obligeamment prêtée par M. George Mathey. Elle était saturée d'hydrogène par le procédé décrit dans mon Mémoire *Sur l'absorption de l'hydrogène par le palladium*

*à hautes températures et pressions* (¹) et était ensuite employée comme source d'hydrogène pour remplir le thermomètre. La pression initiale était légèrement inférieure à celle de la première expérience. Les résultats trouvés étaient — 182°,67 et — 253°,37 (²).

Le nouveau thermomètre (n° 4) fut encore rempli avec de l'hydrogène provenant du palladium, à une pression inférieure à celle de l'expérience précédente, et donna comme point d'ébullition de l'hydrogène — 252°,8. Ce résultat est une confirmation de l'absence de polymérisation.

L'expérience suivante fut faite pour comparer ces résultats avec ceux fournis par un gaz dont le point d'ébullition peut être déterminé facilement. Comme précaution, le gaz employé dans le thermomètre était la vapeur se dégageant du liquide dont on mesurait le point d'ébullition. Le premier gaz employé fut l'oxygène (n° 5) et la pression initiale était légèrement supérieure à $1^{atm}$, ce qui correspond, comme dans les deux expériences avec l'hydrogène, à environ $\frac{1}{50}$ de la pression critique. La pression critique était prise à environ $51^{atm}$ et celle de l'hydrogène à $18^{atm}$. Il y a de bonnes raisons de penser que la pression critique de l'hydrogène est plutôt de $11^{atm}$ ou $12^{atm}$.

Dans le cas où ces valeurs seraient considérées comme meilleures, le thermomètre à oxygène ferait trouver comme point d'ébullition de l'hydrogène un nombre un peu trop élevé. Les résultats obtenus dans cette expérience donnent comme point d'ébullition de l'oxygène — 182°,29, ce qui corrobore d'une manière satisfaisante les expériences faites pour déterminer le point d'ébullition de l'hydrogène.

Mais, jusqu'à quel point doit-on avoir confiance dans un thermomètre, à des températures voisines du point d'ébullition du gaz qu'il renferme? Pour répondre à la

---

(¹) *Proc. Chem. Soc.*, 1897.

(²) Ce thermomètre donnait 99°,7 comme point d'ébullition de l'eau.

question, le thermomètre à oxygène fut employé pour déterminer le point d'ébullition de l'air (n° 7) dans lequel un thermomètre à résistance d'or était placé simultanément.

Le thermomètre à résistance avait été essayé auparavant et donnait des températures exactes, non seulement au-dessous du point en question, mais inférieures à celles obtenues avec tous les autres thermomètres métalliques. Le thermomètre à oxygène donnait — 189°,62 et le thermomètre à or — 189°,68 comme point d'ébullition de l'air à la pression atmosphérique.

Dans une autre expérience, le thermomètre à oxygène était vidé en partie, de telle sorte que sa pression initiale était à peu près la même que celle des premiers thermomètres à hydrogène. Dans ce cas, il donna comme point d'ébullition de l'oxygène — 182°,95, établissant encore la continuité de la méthode. Tous les points d'ébullition furent pris sur des échantillons obtenus séparément.

Comme dernière vérification de la méthode, je chargeai le thermomètre n° II avec de l'acide carbonique (n° 11), à une pression initiale légèrement inférieure à une atmosphère, et je l'employai à déterminer le point d'ébullition de l'acide carbonique sec ; le résultat fut — 78°,22, ce qui est une valeur exacte.

Ainsi, il est démontré qu'un gaz, simple ou composé, à une pression inférieure à une atmosphère, peut être employé pour déterminer son propre point d'ébullition au moyen du thermomètre à pression constante.

Une autre substance thermométrique est à notre disposition pour déterminer le point d'ébullition de l'hydrogène, comme celui-ci est employé pour le point d'ébullition de l'oxygène : c'est l'hélium.

Les expériences d'Olszewski et les miennes ont montré que l'hélium se condense plus difficilement que l'hydrogène, et que la production de corps solides ou liquides

| | 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|
| Thermomètre | N° I. | N° II. | N° II. |
| $x=\frac{v}{V_0}$ | $\frac{1}{50}$. | $\frac{1}{115}$. | $\frac{1}{115}$. |
| Substance | Hydrogène électrolytique. | Hydrogène du palladium | |
| Baromètre | 760mm,6 | 764mm,4 | 759mm,5 |
| Température de la salle | 13° | 13° | 13° |
| Pressions à 0° | 286mm,6 | 269mm,8 | 127mm,0 |
| Acide carbonique | 204mm,3 | 193mm,6 | 91mm,0 |
| Oxygène | 97mm,0 | 90mm,2 | 43mm,0 |
| Air | " | " | " |
| Hydrogène | 21mm,5 | 19mm,7 | 10mm,7 |
| Hydrogène solide (30mm à 40mm). | " | 14mm,4 | 8mm,2 |
| *Températures calculées* (1). | | | |
| Acide carbonique | " | −77°,95 | −78°,24 |
| Oxygène | −182°,20 | −182°,67 | −181°,52 |
| Air | " | " | " |
| Hydrogène | −253°,03 | −253°,37 | −250°,35 (2) |
| Hydrogène solide (30mm à 40mm). | " | −258°,66 | −255°,67 (3) |

(1) La deuxième décimale n'est pas considérée comme exacte.

(2) Après correction de la même erreur que l'oxygène — 251°,4.

(3) Après correction de la même erreur que l'oxygène — 257°,1.

(4) Acide carbonique solide.

| | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. |
|---|---|---|---|---|---|
| . | N° I. $\frac{1}{50}$. | N° I. $\frac{1}{50}$. | N° II. $\frac{1}{115}$. | N° II. $\frac{1}{115}$. | N° II. $\frac{1}{115}$. |
| Oxygène. | | | Hélium (Bath). | | Acide carbonique. |
| $^{m},0$ | $766^{mm},0$ | $753^{mm},5$ | $765^{mm},0$ | $770^{mm},0$ | $759^{mm},0$ |
| °,6 | 12° | 13°,3 | 15° | 15° | 13° |
| $^{m},0$ | $807^{mm},0$ | $290^{mm},5$ | $728^{mm},0$ | $728^{mm},0$ | $619^{mm},0$ |
| | // | // | // | // | $441^{mm},0$ |
| $^{m},0$ | // | $97^{mm},5$ | // | // | // |
| | $251^{mm},0$ | // | // | // | // |
| | // | // | $55^{mm},0$ | $54^{mm},6$ | // |
| | // | // | // | // | // |
| | // | // | // | // | —78°,22 (1) |
| °,46 | // | —182°,95 | // | // | // |
| | — 189°,62 | // | // | // | // |
| | // | // | — 252°,68 | —252°,84 | // |
| | // | // | // | // | // |

en refroidissant l'hélium de Bath à la température de l'hydrogène bouillant ou solide, n'est que partielle. Le mode de séparation des gaz sortant de la Source du Roi à Bath est décrit entièrement dans mon Mémoire *Sur la liquéfaction de l'air et la recherche des impuretés* (¹).

Si le néon présent dans les impuretés de l'hélium de Bath que l'on employait avait un point d'ébullition supérieur à celui de l'hydrogène, les valeurs données par ce thermomètre comme point d'ébullition de l'hydrogène seraient trop basses. L'hélium brut extrait des gaz de Bath passait dans un tube en U refroidi par l'hydrogène liquide, de façon à condenser l'oxygène, l'azote et l'argon.

Dans mon Mémoire *Sur l'emploi de l'hydrogène liquide pour la production du vide parfait* (²), je montrai que l'oxygène, l'azote et l'argon n'ont pas de tension de vapeur appréciable à la température de l'hydrogène bouillant, et que les seuls gaz non condensés sont l'hydrogène, l'hélium et le néon. Ce même néon se rencontre dans les gaz extraits des sources de Bath. Un échantillon d'hélium préparé comme il a été dit, et passé sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, pour absorber l'hydrogène, fut examiné par lord Rayleigh et présentait un pouvoir réfringant de 0,132. Celui de l'hélium pur de Ramsay est 0,1238, et celui du néon 0,2345. Il résulte de cela que mon hélium contenait environ 7,4 p. 100 de néon, d'après les mesures de réfraction. Ceci donnerait une tension partielle du néon dans le thermomètre à hélium, refroidi dans l'hydrogène liquide, égale à $4^{mm}$ environ, et cela étant pris comme tension maxima du néon, son point d'ébullition serait 34° absolus. La pression initiale (n° 9) était prise légè-

(¹) *Chem. Soc. Proc.*, 1897.
(²) *Roy. Soc. Proc.*, vol. LXIV, p. 231; 1898.

rement inférieure à une atmosphère et la température d'ébullition de l'hydrogène donnée par ce thermomètre était — 252°, 84. La température d'ébullition de l'hydrogène concordant assez bien avec celle obtenue avec le thermomètre à hydrogène prouve bien qu'il n'y a pas eu condensation partielle du néon.

L'expérience n° 3 du Tableau I fut faite pour montrer ce qui a lieu avec une très faible pression initiale, $\frac{1}{6}$ d'atmosphère. Les résultats furent mauvais, à cause de la longueur de la colonne de mercure, qui variait constamment, et donnait de mauvaises lectures de pression.

Dans ce cas une erreur dans la lecture d'une pression est six fois plus grande que si la lecture est faite avec une pression voisine d'une atmosphère.

Si la température obtenue pour le point d'ébullition de l'oxygène est corrigée, et que le même facteur soit appliqué à l'hydrogène, le point d'ébullition de ce dernier est — 251°, 4.

Il y a une importance particulière à connaître de combien les erreurs commises sur les facteurs de la formule de Chappuis font varier la valeur finale de T.

Dans le cas d'une erreur pour $t$, en prenant l'équation différentielle de (2), nous avons :

$$(4) \qquad dT = T_1 \frac{-x\,(273 + T_1)}{(273 + t - xT_1)^2}\,dt \ldots.$$

Si $x = \frac{1}{50}$, $t = 13°$, $T_1 = -180°$; alors $dT = 0{,}00399\,dt$. Or, il faudrait une variation de 2°, 5 dans $t$ pour changer la valeur de T de $\frac{1}{100}$ de degré, au point d'ébullition de l'oxygène. Dans les mêmes circonstances, lorsque

$$T_1 = -250°, \qquad dT = 0{,}00136\,dt,$$

de sorte qu'une erreur de 7° ou 8° dans la valeur de $t$

n'affecterait le point d'ébullition de l'hydrogène que de $\frac{1}{100}$ de degré.

En considérant l'équation (4), on reconnaît que la valeur de T varie beaucoup plus faiblement avec le facteur $x$. Ainsi, dans le second thermomètre, pour lequel $x = \frac{1}{115}$, une variation de 6° pour $t$ ne modifie le point d'ébullition de l'oxygène que de $\frac{1}{100}$ de degré, et il faudrait une erreur de 17° pour modifier le point d'ébullition de l'hydrogène de $\frac{1}{100}$ de degré.

Dans le cas d'une erreur dans la valeur de P, un calcul analogue au précédent donne

$$(5) \qquad dT = \theta \, \frac{(\alpha - \delta) P_0}{(\alpha P_0 - \delta P)^2} \cdot \frac{273 + t}{273 + t - x T_1} dP \ldots,$$

si

$$x = \frac{1}{50}, \qquad t = 13^\circ, \qquad P_0 = 760^{mm},$$

$$T_1 = -180^\circ, \qquad dT = 0{,}3563 \, dP;$$

ainsi une erreur de $1^{mm}$ dans lecture de P ne ferait varier le point d'ébullition de l'oxygène que de $\frac{1}{3}$ de degré. Dans les mêmes circonstances, à $-250^\circ$,

$$dT = 0{,}3516 \, dP,$$

ce qui donne environ la même erreur que pour l'oxygène.

Avec le second thermomètre, ces deux équations deviennent, à $-180^\circ$,

$$dT = 0{,}3575 \, dP;$$

à $-250^\circ$,

$$dT = 0{,}3548 \, dP,$$

ce qui ne modifie pas beaucoup les résultats pour les points d'ébullition.

Dans chacun des quatre cas précédents, si $P_0 = \frac{1}{n} \times 760$, la formule devient respectivement :

$$dT = n \times 0,3563\, dP \quad \text{et} \quad dT = n \times 0,3516\, dP.$$
$$dT = n \times 0,3575\, dP \quad \text{et} \quad dT = n \times 0,3548\, dP.$$

En d'autres termes l'erreur commise dans la lecture de P influe sur la valeur de T en proportion directe de la diminution de $P_0$. Cela explique la faiblesse des résultats obtenus dans l'expérience n° 3.

De la même façon, pour les erreurs de lectures de $P_0$ on a

$$(6) \qquad dT = -\frac{P}{P_0} \cdot \frac{dT_1}{dP}\, dP_0 \ldots.$$

Ici, lorsque $x = \frac{1}{50}$, $t = 13°$, $P_0 = 760^{mm}$, $T_1 = -180°$ on a

$$dT = -0,1188\, dP_0.$$

Une erreur de $1^{mm}$ pour $P_0$ n'altère la valeur de T que de $\frac{1}{9}$ de degré pour le point d'ébullition de l'oxygène, et avec l'hydrogène l'erreur n'est que de 1 degré pour $4^{mm}$ d'erreur de $P_0$, lorsque la pression initiale est voisine d'une atmosphère.

Dans le cas où $P_0 = \frac{1}{n} \times 760$ les résultats sont semblables à ceux obtenus avec P.

Pour $x = \frac{1}{50}$

$$dT = n \times 0,1188\, dP_0 \quad \text{et} \quad dT = n \times 0,0264\, dP_0.$$

Pour $x = \frac{1}{115}$

$$dT = n \times 0,1192\, dP_0 \quad \text{et} \quad dT = n \times 0,0266\, dP_0.$$

Dans le cas où l'on ferait une erreur à la fois sur P et $P_0$,

les meilleurs résultats seraient obtenus avec une pression initiale voisine d'une atmosphère. Dans ce cas les expériences nos 4, 9 et 10 sont les meilleures pour l'hydrogène. Il est utile que P soit plus exact que $P_0$, car une erreur dans P pour l'hydrogène donne une variation de point d'ébullition quatorze fois plus grande que la même erreur dans $P_0$.

Ces résultats peuvent être vérifiés par l'expérience n° 2, dans laquelle $P_0 = \frac{1}{3}$ d'atmosphère environ; nous avons deux lectures l'une dans l'hydrogène bouillant donne $19^{mm},7$ l'autre dans l'hydrogène solide donne $14^{mm},4$. La différence est $5^{mm},3$. Ceci correspond à

$$dT = 3 \times 0,3516\ (-5,3) \text{ degrés}$$

ou $5^\circ,59$. Les températures calculées pour ces pressions sont respectivement $-253^\circ,37$ et $-258^\circ,66$. La différence est $5^\circ,29$; elle se rapproche donc bien de celle trouvée.

Si nous comparons les expériences 4 et 9, dans lesquelles $x$ a la même valeur, nous pouvons passer de la première à la deuxième par la formule

$$dT = 0,0266\, dP_0 + 0,3548\, dP,$$

dans laquelle $dP_0 = -11^{mm}$ et $dP = -0^{mm},5$; alors $dT = 0^\circ,1152$. Le résultat des observations donne

$$-252^\circ,683 + 252,806 \quad \text{ou} \quad 0^\circ,123,$$

ce qui est satisfaisant et explique pourquoi une aussi forte diminution de $P_0$, $11^{mm}$, a cependant une faible influence sur le résultat.

Une erreur dans la valeur de $x$ a un effet relatif moindre que les précédents sur les résultats. Comme précédemment

on a

$$(7) \qquad dT = T_1 \frac{(273 + t)(273 + T_1)}{(273 + t - xT_1)^2} dx.$$

Si $x = \frac{1}{50}$, $t = 13^\circ$; on a pour

$$T_1 = -180^\circ \qquad dT = -57{,}085\, dx,$$
$$T_1 = -250^\circ \qquad dT = -19{,}4205\, dx.$$

Pour le second thermomètre ($x = \frac{1}{113}$) dans les mêmes circonstances,

$$dT = -57{,}895\, dx,$$
$$dT = -19{,}802\, dx.$$

Si $x$ était $\frac{1}{80}$ au lieu de $\frac{1}{50}$, le point d'ébullition serait élevé de $0^\circ{,}43$ pour l'oxygène et $0^\circ{,}15$ pour l'hydrogène.

Enfin l'erreur pour $\alpha$ dans le cas de ces gaz particuliers étant toujours petite n'affecte que peu la valeur de T, ou de son principal facteur $T_1$.

Par exemple, si nous avions employé le même facteur $\alpha$ dans l'expérience n° 11 que pour l'hydrogène, le poin d'ébullition de l'acide carbonique sec aurait été $-79{,}35$.t

Le Tableau suivant montre quelles erreurs il faudrait pour chacun des thermomètres I et II, dans la détermination de $t$, P, $P_0$ et $x$, pour faire varier le point d'ébullition de l'oxygène et de l'hydrogène de $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{100}$ de degré.

Ce Tableau est calculé pour $t = 13^\circ$, et dans les cas où $P_0$, pression initiale, est prise d'environ $\frac{1}{n}$ d'atmosphère.

Ainsi, par exemple, la pression initiale dans chaque thermomètre étant une demi-atmosphère, une erreur de $\frac{1}{7}$ de millimètre, dans la lecture de P, altérerait T de $\frac{1}{10}$ de degré.

Si nous prenons les valeurs moyennes données par ces expériences, comme étant les plus exactes, le point

d'ébullition de l'oxygène est — 182°,5, et celui de l'hydrogène est — 252°,5, ou 20°,5 absolus.

TABLEAU II.

| | | Thermomètre n° I. | Thermomètre n° II. | Altération de T. |
|---|---|---|---|---|
| $t$ | oxygène... | $2^{\circ}\frac{1}{2}$ | 6° | $\frac{1}{100}$ de degré |
| | hydrogène. | $7^{\circ}\frac{1}{2}$ | 17° | |
| P | oxygène... | $\frac{0^{mm},280}{n}$ | $\frac{0^{mm},280}{n}$ | $\frac{1}{10}$ » |
| | hydrogène. | $\frac{0^{mm},285}{n}$ | $\frac{2^{mm},282}{n}$ | |
| $P_0$ | oxygène... | $\frac{0^{mm},842}{n}$ | $\frac{0^{mm},839}{n}$ | $\frac{1}{10}$ » |
| | hydrogène. | $\frac{3^{mm},79}{n}$ | $\frac{3^{mm},76}{n}$ | |
| $x$ | oxygène... | 0,88 pour 100 | 2,00 pour 100 | $\frac{1}{100}$ » |
| | hydrogène. | 2,57 » | 5,81 » | |

La température trouvée pour l'oxygène est la même que celle donnée par Wroblewski, Olszewski, etc. Si le point d'ébullition de l'oxygène est élevé à — 182°, ce qui est la plus haute valeur possible, le point d'ébullition de l'hydrogène est — 252°, ou 21° absolus.

Nous discuterons le point de solidification de l'hydrogène dans une Communication ultérieure.




# MÉTHODE PRATIQUE POUR L'ANALYSE DES GAZ PAR L'ÉLECTRICITÉ;

Par M. BERTHELOT.

---

## INTRODUCTION.

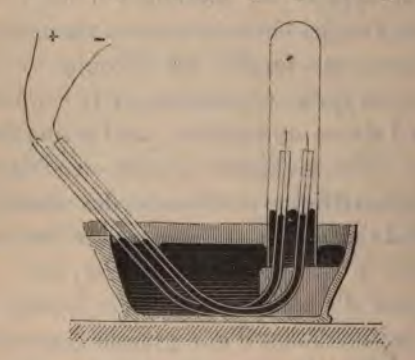
Les méthodes par lesquelles on effectue l'analyse qualitative et quantitative des gaz sont fondées sur l'emploi de divers caractères, les uns d'ordre physique, les autres d'ordre chimique. Celles qui sont pratiquées le plus ordinairement reposent sur des caractères simples, faciles à constater immédiatement, sauf à réserver les déterminations précises pour un examen plus approfondi. C'est ce que l'on peut appeler les méthodes d'analyse courante. A ce point de vue, les chimistes ont coutume de recourir à des essais sommaires, fondés : sur la couleur et l'odeur des gaz; sur l'action qu'ils éprouvent par la combustion; par le contact de l'air sec ou humide; par l'action du mercure; celle de l'eau; celle des agents alcalins ou acides généraux; celle des sels métalliques; celle enfin des réactifs spéciaux, tels que l'acide sulfurique concentré, le brome, le chlorure cuivreux, le pyrogallate de potasse, etc.

J'ai coutume d'y joindre, dans mes leçons du Collège de France, des méthodes d'une grande généralité et aussi promptes que les précédentes dans leur emploi, méthodes fondées sur l'emploi systématique de l'étincelle électrique et du spectroscope ordinaire. Ce sont ces méthodes que je me propose d'exposer ici en détail; le principe en est connu, mais leur application courante est ignorée des élèves, parce qu'elle ne figure pas dans les Traités d'analyse proprement dits.

Je commencerai par les procédés fondés sur l'emploi de l'étincelle électrique. Je me propose de réunir les procédés pratiques à l'aide desquels on peut reconnaître les éléments des gaz et même, dans un grand nombre de cas, les doser, au moyen de l'électricité et plus particulièrement de l'étin-



celle électrique. C'est toute une branche de la gazométrie, très nette et très élégante, que j'expose depuis bien des




années dans mes Cours, sans en avoir fait jusqu'à présent l'objet d'une publication systématique, m'étant borné à donner dans le présent Recueil la figure de l'appareil que j'emploie pour faire jaillir une série d'étincelles au sein d'un gaz, contenu et au besoin mesuré dans une éprouvette placée sur le mercure (*Ann. de Phys. et de Ch.*, 5$^e$ série, t. XII, p. 468; 1877).

Il se produit ainsi des décompositions, combinaisons

et réactions diverses, dont j'ai signalé à différentes reprises le caractère général, ou spécial, et la théorie [1].

Je n'ai pas à revenir aujourd'hui sur cette théorie, non plus que sur les effets chimiques de l'effluve électrique, autre mode d'action de l'électricité sur les gaz [2]; ce dernier sujet étant trop spécial au point de vue analytique et sous ce rapport applicable seulement à l'argon et à l'hélium. Mais il semble y avoir quelque intérêt à montrer comment la systématisation de ces effets, produits par l'étincelle, constitue une véritable méthode d'analyse et de recherche, dans l'étude des corps gazeux simples ou composés. Je vais passer en revue ses applications.

Les étincelles électriques sont produites par une bobine d'induction à interrupteur vibrant, donnant quelques centaines de décharges par seconde. La longueur des étincelles ne doit pas dépasser $10^{mm}$ à $12^{mm}$; elle dépend des dimensions des éprouvettes qui renferment le gaz. La mesure de celui-ci s'effectue, comme à l'ordinaire, dans des éprouvettes graduées spéciales, à une température et une pression connues; le gaz y étant placé avant d'être transvasé dans l'éprouvette non graduée, réservée à l'action électrique, et le gaz étant reporté ensuite dans le tube destiné aux mesures.

Quoique les faits observables dans la réaction d'une série d'étincelles sur les gaz simples et composés aient été presque tous signalés, cependant leur rappel et leur coordination me paraissent devoir être rappelés pour

---

(1) *Voir* notamment *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 336-362.

(2) Même ouvrage, t. II, p. 371-399. — *Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série; t. XVII, p. 142, 1879; t. XXII, p. 432; 1881. — *Combinaisons de l'argon*, même recueil, 7e série, t. VII, p. 5, 1896; t. XIX, p. 66; 1900. — *Absorption de l'azote par le sulfure de carbone*, même recueil, 7e série, t. VII, p. 27, 1896; t. XIX, p. 145; 1900. *Sur l'hélium*, t. XI, p. 15; 1897. — Et surtout *Absorption électrique de l'azote par les composés carbonés*, t. XI, p. 35; 1897. — *Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés renfermant du carbone*, même recueil, 7e série, t. XVI, p. 5 à 103; 1899.

mettre en évidence la généralité de la méthode et les conditions de son exercice. Je vais donc énumérer les gaz que j'ai eu occasion de soumettre à ce genre d'observations.

## I. — Éléments libres.

1. *Oxygène.* — Si l'on fait jaillir une série d'étincelles dans l'oxygène, il s'y forme quelque peu d'ozone, qui ne tarde pas à attaquer le mercure. Cette attaque est plus marquée en faisant jaillir l'étincelle au sein du mercure lui-même. Cependant il serait long et pénible de pousser un peu loin cette absorption, la surface du mercure une fois oxydée protégeant le reste. Mais on peut obtenir un caractère précis et sensible de l'oxygène, en le mélangeant avec un volume d'azote comparable au sien, avant de le soumettre à l'action de l'étincelle. Il suffit de quelques minutes pour que l'éprouvette se remplisse de vapeurs rouges

$$Az + O^2 = Az O^2.$$

En y introduisant alors un demi à un centimètre environ d'une pâte formée avec le sulfate ferreux et l'acide sulfurique concentré, cette pâte se colore en rose vif : ce qui caractérise la vapeur nitreuse. Pour faire cette introduction, on prend un petit tube fermé par un bout, fabriqué avec un tube à gaz, et d'une capacité connue, un centimètre cube environ par exemple, et l'on y déverse, de façon à le remplir, la pâte de sulfate ferreux. Celle-ci doit être préparée d'une façon extemporanée, au moyen du sel cristallisé et de l'acide, broyés ensemble dans un petit mortier de porcelaine.

Je ne parle pas ici des autres procédés propres à reconnaître l'oxygène, connus des chimistes, mais dans lesquels n'intervient pas l'électricité.

Rappelons cependant, pour mémoire, que l'oxygène libre peut être dosé en faisant détoner son mélange avec

l'hydrogène, par l'action d'une seule étincelle électrique.

Ces procédés s'appliquent à l'oxygène libre. Quant à l'*oxygène combiné*, on peut le mettre en liberté dans certains cas par l'action d'une série d'étincelles électriques, agissant par exemple sur l'acide carbonique, qui se décompose en partie en oxyde de carbone et oxygène libre; ou sur la vapeur d'eau, qui se décompose en partie en hydrogène et oxygène libre; ou sur le protoxyde d'azote, qui se décompose en partie en azote libre et oxygène, etc. L'analyse des mélanges ainsi obtenus par l'étincelle peut être faite ensuite par diverses méthodes, de façon à isoler ou à manifester l'oxygène libre qu'ils renferment. (*Voir* plus loin.)

2. *Hydrogène.* — L'étincelle est sans action sur l'hydrogène libre. Elle fait détoner son mélange avec l'oxygène.

En soumettant l'hydrogène mêlé d'azote à l'action prolongée de l'effluve, on obtient une quantité notable d'ammoniaque

$$Az + H^3 = Az\,H^3;$$

mais ce n'est pas là une réaction facile et immédiate.

L'*hydrogène combiné* est mis à nu, en tout ou partie, de ses combinaisons, par une série prolongée d'étincelles, et on peut le retrouver à l'aide d'une analyse ultérieure. Les composés hydrocarbonés fournissent ainsi de l'acétylène; quelques gouttes de chlorure cuivreux ammoniacal introduites dans l'éprouvette, après transvasement, y font naître alors un composé rouge caractéristique.

3. *Azote.* — L'étincelle électrique est sans action sur ce gaz pur. Mais son mélange avec d'autres gaz est susceptible de produire des corps caractéristiques, tels que le gaz hypoazotique, ou l'acide cyanhydrique.

Si l'on y ajoute de l'oxygène, une série d'étincelles y développe en peu de minutes la vapeur nitreuse, que l'on caractérise par le sulfate ferreux, comme il a été dit plus haut.

L'azote peut être aussi caractérisé par la formation de l'acide cyanhydrique, puis du bleu de Prusse. En effet, l'azote étant mélangé avec un carbure d'hydrogène, tel que l'acétylène ou l'éthylène, et un excès d'hydrogène, le tout traversé par une série d'étincelles électriques fournit en un quart d'heure une dose considérable d'acide cyanhydrique

$$Az^2 + C^2H^2 = 2\,CHAz.$$

L'odeur accuse déjà cette formation. Mais pour mieux la caractériser, il est préférable de former du bleu de Prusse. A cette fin, on introduit dans l'éprouvette un quart de centimètre cube de potasse concentrée, et l'on agite; la vapeur cyanhydrique est absorbée et changée en cyanure de potassium. On sépare l'excès du gaz. On ajoute 4 ou $5^{cc}$ d'eau pure dans l'éprouvette; puis on enlève le liquide aqueux à l'aide d'un tube effilé et on le place dans un petit verre à pied. D'autre part, on mélange une dissolution de sulfate ou de chlorure ferreux avec une dissolution de sulfate ou de chlorure ferrique, ces dissolutions renfermant chacune 5 à 10 pour 100 de sel. On opère le mélange sur $2^{cc}$ à $3^{cc}$ de chaque liqueur. Cela fait, on verse un centimètre cube de ce mélange, goutte à goutte, dans la solution de cyanure préparée plus haut, jusqu'à formation d'un abondant précipité verdâtre; on agite, puis on ajoute dans le dernier mélange de l'acide chlorhydrique, étendu préalablement de 10 à 20 parties d'eau : on le verse goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur offre une réaction acide bien prononcée. On observe alors la formation très nette du bleu de Prusse. On caractérise ainsi sans difficulté $1^{mg}$ et même $\frac{1}{20}$ de milligramme d'azote libre.

L'azote combiné peut être reconnu par les mêmes artifices. En effet, l'action prolongée des étincelles met en liberté l'azote dans tous les composés gazeux qui en renferment et on le retrouve comme résidu à la fin des analyses, après absorption des autres gaz par l'action de la combustion, de la potasse, des acides, du brome, etc. Les

composés hydrocarbonés renfermant de l'azote sont en général changés directement par l'étincelle en acide cyanhydrique. Seulement, dans ces essais, il faut se tenir en garde contre les petites quantités d'azote libre, provenant des traces d'air qui sont fréquemment mélangées avec les gaz dans le cours de leur récolte.

4. *Argon.* — Ce gaz résiste à l'action de l'étincelle, même en présence de l'oxygène; ce qui permet de le séparer de l'azote, lequel est au contraire changé en composés acides absorbables par la potasse. Mais lorsque l'argon est mélangé de vapeur de benzine et de mercure, puis soumis à l'action de l'effluve pendant quelques heures, *sous la pression atmosphérique,* il donne naissance à une luminescence toute spéciale, verdâtre, *visible en plein jour* et qu'aucun autre gaz ne possède à ce degré, à l'exception de l'hélium. Cette luminescence peut être caractérisée plus complètement par le spectroscope.

5. *Hélium.* — Ce gaz se comporte comme l'argon. Mêlé de vapeur de benzine et de mercure et soumis à l'action de l'effluve, il fournit une luminescence spéciale orangée, distincte de celle de l'argon et visible aussi en plein jour; caractérisable également au spectroscope.

6. *Chlore. Vapeur de brome, d'iode, fluor.* — Rien de spécial par l'action des étincelles électriques. Le brome ne colore pas en rose le sulfate ferreux mêlé d'acide sulfurique, ce qui le distingue de la vapeur nitreuse. Ces gaz et vapeurs attaquent d'ailleurs le mercure et ne peuvent être conservés à son contact.

## II. — ÉLÉMENTS UNIS A L'OXYGÈNE.

7. *Vapeur d'eau.* — L'eau offre les propriétés d'un gaz : soit à la température ordinaire dans le vide barométrique; soit à 100°, dans un tube autour duquel circule un courant de vapeur d'eau. Ce gaz, traversé par une série d'étincelles électriques, pendant une heure par

exemple, est décomposé en partie, avec production d'une certaine dose d'hydrogène et d'oxygène libres,

$$H^2O = H^2 + O.$$

En cessant le flux d'étincelles et laissant refroidir, l'eau non décomposée se condense et il reste quelques centièmes d'un mélange de ses éléments. Ce mélange se distingue parce qu'il détone sous l'influence d'une seule étincelle. On peut aussi y absorber l'oxygène libre par un agent convenable, ce qui laisse l'hydrogène.

8. *Protoxyde d'azote.* — Quelques étincelles le décomposent en grande partie en azote et oxygène libre; en même temps il se forme du bioxyde, que l'excès d'oxygène présent change en gaz hypoazotique. On peut absorber ce dernier par la potasse, puis le bioxyde d'azote s'il y a lieu, par le sulfate ferreux, et il reste un mélange d'azote et d'oxygène libre, que l'on caractérise par d'autres méthodes. Si l'on prolonge l'action des étincelles, il se forme en abondance, par suite de la recombinaison de l'azote et de l'oxygène, des vapeurs nitreuses, que l'on caractérise comme plus haut. Leur formation indique la présence simultanée de l'azote et de l'oxygène.

9. *Bioxyde d'azote.* — Décomposition rapide par l'étincelle, avec formation de vapeur nitreuse, et mise en liberté finale d'azote et d'oxygène, que l'on isole en absorbant d'abord cette vapeur par la potasse.

10. *Vapeur nitreuse* (mélange variable de gaz hypoazotique et de gaz azoteux). — Attaque le mercure. Une série d'étincelles met en liberté de l'azote et de l'oxygène, que l'on retrouve, après avoir fait absorber par la potasse la vapeur nitreuse excédente.

11. *Composés oxygénés du chlore.* — Ces composés attaquent le mercure. Ils détonent par l'action des étincelles, en produisant du chlore et de l'oxygène, lequel subsiste seul après absorption du chlore par les alcalis.

12. *Acide sulfureux.* — Une série d'étincelles le dé-

compose partiellement en soufre et anhydride sulfurique, lequel attaque le mercure

$$3SO^2 = S + 2SO^3.$$

Le soufre, ainsi précipité sous forme solide, peut être caractérisé par ses propriétés ordinaires. Il est en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone; mais il fond, se volatilise et brûle à l'air, sous l'influence de la chaleur.

13. *Acide carbonique.* — Une série prolongée d'étincelles le décompose en partie en oxyde de carbone et oxygène, avec un accroissement de volume mesurable:

$$CO^2 = CO + O.$$

On absorbe par la potasse l'acide carbonique non décomposé et il reste un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, qui détone par l'action d'une seule étincelle. On peut aussi y manifester l'oxygène et l'oxyde de carbone séparément, par l'action des dissolvants.

14. *Oxyde de carbone.* — Une série d'étincelles le décompose en partie en carbone, qui se précipite, et acide carbonique : $2CO = CO^2 + C$.

### III. — Éléments unis a l'hydrogène.

15. *Gaz chlorhydrique.* — Une série prolongée d'étincelles le décompose, pour une faible fraction, en chlore et hydrogène : $HCl = H + Cl$. Le chlore peut être absorbé, en agitant le gaz avec du mercure, ou avec un alcali. Puis on enlève le gaz chlorhydrique, par l'eau ou par un alcali. Il reste l'hydrogène.

16. *Gaz bromhydrique.* — Décomposition très notable par une série d'étincelles, avec formation de brome et d'hydrogène

$$HBr = H + Br.$$

Le brome est absorbable par un alcali. Il est caractéri-

sable directement par l'action de l'éther, qui le distingue de la vapeur nitreuse; ce que fait aussi le sulfate ferreux. Reste l'hydrogène libre.

17. *Gaz iodhydrique.* — Décomposition en iode et hydrogène :

$$HI = H + I.$$

18. Le gaz *fluorhydrique* n'éprouve pas de décomposition très sensible par l'action des étincelles; mais le verre est attaqué, pour peu qu'il y ait de l'humidité.

19. *Vapeur d'eau.* — Elle a été examinée plus haut.

20. *Hydrogène sulfuré.* — Une série d'étincelles en précipite du soufre

$$H^2S = H^2S.$$

L'action est assez lente.

L'action prolongée des étincelles finit par séparer tout l'hydrogène, dont le volume est égal à celui du gaz primitif. Cette relation peut être constatée, même dans le cas d'une décomposition incomplète, en absorbant l'excès d'hydracide par la potasse et déduisant le volume de l'excès non décomposé.

Le soufre ainsi précipité est soluble dans le sulfure de carbone et il cristallise par son évaporation spontanée. Il est volatil et brûle à l'air, etc.

21. *Hydrogène sélénié.* — Une série d'étincelles en précipite aussitôt du sélénium rouge

$$H^2Se = H^2Se.$$

avec mise en liberté d'un volume d'hydrogène égal à celui du gaz primitif.

22. *Hydrogène telluré.* — Réaction analogue. Ce gaz est instable et ne peut être conservé.

23. *Gaz ammoniacal.* — Une série d'étincelles décompose ce gaz en ses éléments

$$AzH^3 = Az + H^3.$$

Le volume double au bout d'une heure ou deux, la

décomposition étant sensiblement complète. Le gaz a cessé alors d'être absorbable par l'eau, et ses éléments libres peuvent être accusés par une combustion, qui fait disparaître l'hydrogène en laissant l'azote.

24. *Hydrogène phosphoré.* — Une série d'étincelles le décompose en ses éléments

$$PH^3 = P + H^3.$$

L'action commence immédiatement : mais il faut une heure ou deux pour l'accomplir. Un volume de ce gaz fournit à la fin un volume et demi d'hydrogène pur. Dans le cas d'une action incomplète, ce rapport peut être observé en déterminant la dose non décomposée à l'aide d'un absorbant (sulfate de cuivre dissous dans l'eau, ou chlorure cuivreux acide). Le phosphore précipité sur les parois de l'éprouvette est un mélange de phosphore rouge et de phosphore ordinaire ; on peut le dissoudre dans l'eau régale, puis caractériser l'acide phosphorique. Si l'on a opéré avec une éprouvette à minces parois, après évacuation du résidu gazeux, il suffit de chauffer celle-ci au contact de l'air pour voir le phosphore s'enflammer.

25. *Hydrogène arsénié.* — Réaction semblable et plus prompte

$$AsH^3 = As + H^3.$$

Le volume de l'hydrogène est égal à une fois et demie celui du gaz primitif.

L'arsenic condensé sur les parois de l'éprouvette peut être détaché par frottement et soumis à l'action de la chaleur en présence de l'air, ce qui fournit de l'acide arsénieux ; à celle de l'acide nitrique, qui le change en acide arsénique, etc.

26. L'*hydrogène antimonié* se décompose de même. Ce gaz est trop instable pour être obtenu pur dans les conditions ordinaires, ou même conservé à l'état de mélange avec l'hydrogène.

27. L'*hydrogène silicé* est décomposé rapidement par

l'étincelle en ses éléments

$$SiH^4 = Si + 2H^2,$$

le volume du gaz étant doublé.

28. *Acétylène.* — L'acétylène est décomposé partiellement par l'étincelle, avec précipitation de carbone et mise en liberté d'hydrogène. Le carbone forme de véritables ponts tubulés, qui rejoignent les deux fils de platine. La décomposition, très prompte au début, se ralentit de plus en plus et tend vers un équilibre, tel qu'il subsiste indéfiniment un mélange de sept volumes d'hydrogène et d'un volume d'acétylène.

Si l'acétylène est mélangé d'avance avec un excès d'hydrogène, égal ou supérieur à celui indiqué par le rapport précédent, il ne se précipite pas sensiblement de carbone; à moins que l'on ne refroidisse brusquement l'étincelle en la brisant sur un corps froid placé sur son trajet.

29. *Autres carbures d'hydrogène.* — Tous les carbures d'hydrogène, et même tous les gaz hydrocarbonés plus complexes, soumis à l'action d'une série d'étincelles, sont décomposés avec formation d'acétylène, lequel se caractérise aisément au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal. La production de l'acétylène est immédiate et facile à constater au bout d'une minute. Elle indique la préexistence d'une combinaison entre le carbone et l'hydrogène.

D'autre part, l'oxyde de carbone mêlé d'hydrogène soumis à une série d'étincelles ne fournit pas d'abord d'acétylène appréciable dans ces conditions d'action de courte durée. Cependant, si l'on continue l'action, au bout de dix minutes on peut constater la formation de traces d'acétylène, même avec l'oxyde de carbone. Mais cette formation est incomparablement plus lente que lorsqu'on opère sur des gaz où le carbone et l'hydrogène sont déjà combinés.

30. *Éther méthylique et composés ternaires formés*

*de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.* — Ces composés sont détruits avec formation immédiate d'acétylène, l'oxygène passant à l'état d'eau, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. L'existence de ces divers composés peut être constatée par les procédés ordinaires.

IV. — Composés sulfurés.

31. *Oxysulfure de carbone.* — Les étincelles le décomposent en soufre, qui se précipite sur les parois, et oxyde de carbone.

32. *Sulfure de carbone.* — En raison de sa grande tension, ce corps existe souvent à l'état volatil dans un autre gaz. En opérant sur son mélange avec l'azote, afin d'éviter les complications dues à l'hydrogène ou à l'oxygène, les étincelles en précipitent un mélange de carbone et de soufre.

33. *Vapeurs organiques sulfurées.* — Ces vapeurs, telles que les éthers et alcools sulfurés, sont décomposées par l'étincelle, en précipitant du soufre, du carbone, et formant de l'hydrogène sulfuré, de l'acétylène et de l'hydrogène.

V. — Composés chlorés et analogues.

34. *Oxychlorure de carbone.* — Décomposé peu à peu en chlore gazeux, qui attaque le mercure, et oxyde de carbone.

35. *Éthers méthylchlorhydrique, éthylchlorhydrique et analogues.* — Décomposés en acide chlorhydrique, acétylène, carbone et hydrogène.

36. *Éthers méthylbromhydrique et analogues.* — L'étincelle électrique développe du brome libre, de l'acide bromhydrique, de l'acétylène, du carbone, de l'hydrogène, etc.

37. *Éther méthyliodhydrique et analogues.* — Formation prépondérante d'iode, de carbone, d'acétylène.

38. *Chlorure de bore.* — Non décomposé par l'étincelle.

39. *Fluorures de bore et de silicium.* — Non décomposés.

40. *Fluorure de phosphore et gaz fluorés.* — Le fluorure phosphoreux $PF^3$ est décomposé en phosphore libre et perfluorure $PF^5$, qui est stable. Le perfluorure de soufre est également stable; mais la plupart des autres gaz fluorés sont décomposables par l'étincelle. Les éprouvettes doivent être absolument sèches; sinon le verre est attaqué par l'acide fluorhydrique.

## VI. — Composés azotés.

Les gaz hydrogénés et oxydés ayant été étudiés, il ne reste que les gaz contenant du carbone.

41. *Cyanogène.* — Il est décomposé par l'étincelle en acide carbonique solide qui se précipite, et azote gazeux; la décomposition finit par devenir totale, quand le gaz est sec. Mais pour peu qu'il renferme une trace d'humidité, l'azote demeure souillé par de l'acide cyanhydrique et une trace d'acétylène.

42. *Acide cyanhydrique.* — Ce corps se volatilise en grande quantité dans tous les autres gaz. L'étincelle le décompose, mais d'une façon incomplète, en raison des équilibres développés entre l'acétylène et l'azote, qui sont recombinés par l'étincelle.

43. *Chlorure de cyanogène.* — Décomposé en ses trois éléments. S'il y a une trace d'humidité, il persiste de l'acide cyanhydrique.

44. *Composés azoïques.* — Il existe divers gaz azotocarbonés, à constitution azoïque, peu étudiés jusqu'ici. Ils détonent par l'action de l'étincelle.

45. *Méthylamine, composés organiques azotés et*

*hydrogénés.* — Formation d'acide cyanhydrique, d'acétylène, de carbone et d'hydrogène.

Tels sont les résultats généraux et spéciaux de l'action de l'étincelle électrique sur les gaz, au point de vue analytique.

## MÉTHODES PRATIQUES POUR L'ANALYSE COURANTE DES GAZ PAR LA SPECTROSCOPIE;

PAR M. BERTHELOT.

### PREMIÈRE PARTIE.

#### I. — NOTIONS GÉNÉRALES.

On sait que l'analyse spectrale fournit pour les divers éléments chimiques des caractères spécifiques d'une grande précision : une multitude de déterminations de ce genre ont été exécutées par les physiciens et par les chimistes. Elles sont d'une application facile pour les métaux et corps solides, lesquels peuvent être examinés dans leur état actuel sous la pression atmosphérique, à l'aide d'appareils courants dans les laboratoires. Mais l'étude des gaz offre quelques difficultés, à cause de la nécessité de renfermer ces corps dans des récipients clos, jointe à cette circonstance que la précision des mesures spectroscopiques qui concernent les gaz varie avec la pression sous laquelle on opère : cette précision est d'ordinaire maxima dans les tubes Geissler, où les gaz sont réduits à une pression de quelques millimètres. Mais la construction et le remplissage de ces tubes exigent beaucoup de temps et de précautions : ils ne sont pas à la portée des chimistes qui font des recherches courantes sur les gaz recueillis, par exemple sur la cuve à mercure. Aussi l'emploi de la spectroscopie n'est-il guère entré jusqu'ici dans les études

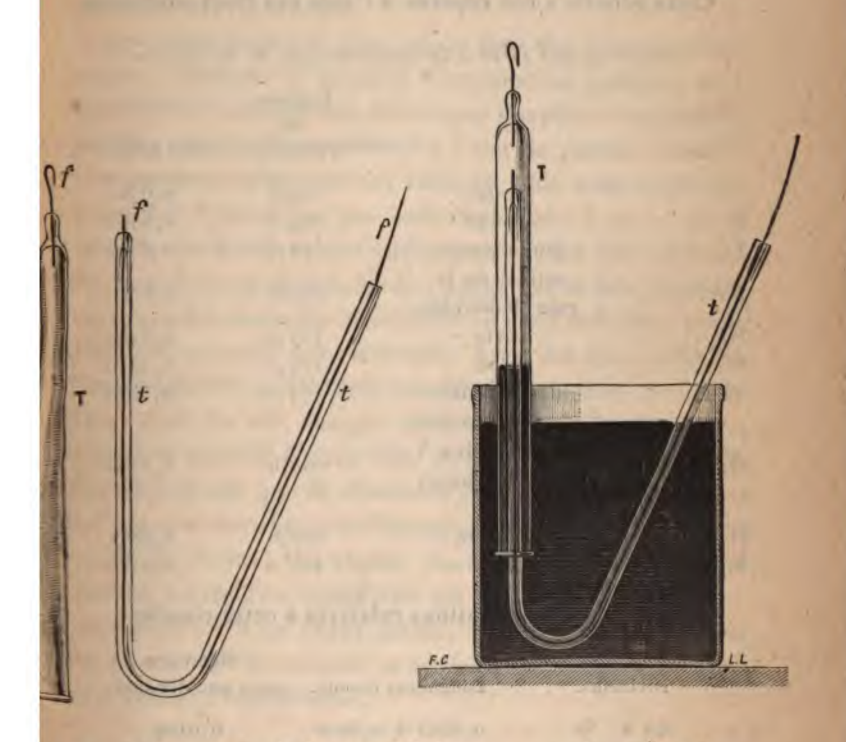
analytiques relatives à l'examen, même qualitatif, des mélanges gazeux recueillis dans les expériences ordinaires de la chimie.

A la vérité, on peut y parvenir à l'aide d'un appareil particulier que j'ai fait construire, il y a une trentaine d'années, lequel consiste en un tube barométrique, d'un diamètre de $15^{mm}$ à $20^{mm}$, pourvu à son prolongement supérieur d'une petite chambre, munie elle-même d'un fil de platine soudé dans le verre; tandis que cette chambre est séparée par en bas du reste du tube par un tube capillaire pourvu d'un robinet. La même chambre est garnie par en haut d'un petit robinet de verre, communiquant avec l'atmosphère. Au-dessous du robinet inférieur, dans la paroi même du tube, est soudé un second fil de platine. Tout le système offre une longueur qui ne surpasse pas un mètre. On le manie sur une cuve à mercure profonde, cylindrique. Ce dispositif est correct. Je l'ai décrit sommairement dans le présent Recueil (7e série, t. XI, p. 44). Mais la construction en est difficile et la manœuvre très délicate. Il exige un temps assez long pour exécuter la purge, le remplissage, l'évacuation de l'appareil, et il se prête mal, en somme, à des expériences rapides.

C'est pourquoi j'ai été conduit à adopter un autre dispositif plus commode, qui permet d'opérer sous la pression atmosphérique, avec des éprouvettes faciles à manier et à remplir de gaz sur la cuve à mercure ordinaire et dans lesquelles chaque essai demande à peine quelques minutes. J'ai décrit ce dispositif dans le présent Recueil (7e série, t. XI, p. 44; 1897). Je me borne à en reproduire les figures.

J'ajouterai que le conducteur de verre intérieur, *ff*, muni d'un fil de platine, est inséré dans un bouchon fermant la petite éprouvette T. En faisant glisser ce conducteur dans le bouchon, on peut varier à volonté la distance explosive. L'éprouvette est disposée sur une petite cuve à

mercure, semblable à celle qui sert pour les dosages des azotates sous forme de bioxyde d'azote. Je rappellerai que cet appareil n'est pas destiné à faire des recherches offrant toute la minutie délicate des études des physiciens, mais seulement à introduire dans les recherches de l'analyse des




gaz, sans manipulations spéciales et pour des opérations qui durent à peine quelques minutes et sont susceptibles d'une certaine précision, la connaissance des manifestations et des mesures spectroscopiques, sinon absolues, du moins suffisamment approchées pour les comparaisons analytiques : c'est la seule prétention des tableaux qui suivent.

Le spectroscope employé était un instrument à deux

systèmes de prismes, construits par Pellin, qui séparait nettement les deux raies du sodium. On opère le jour, dans une pièce un peu sombre, en masquant, par un écran, aux yeux de l'opérateur, le bec de gaz qui éclaire l'échelle graduée.

Cette échelle a été repérée à l'aide des raies suivantes :

*Points ayant servi à la construction de la courbe.*

| | | Division de l'échelle. | λ des tables [1]. |
|---|---|---|---|
| Li........ | rouge | 29,0 | 0,6705 μ |
| H........ | rouge | 39,0 | 0,6562 |
| Li........ | jaune rouge | 78,6 | 0,6102 |
| Na....... | milieu de la raie dédoublée | 100,0 | 0,5892 |
| Hg....... | verte | 157,0 | 0,5460 |
| O........ | bleu | 179,0 | 0,5210 |
| Tl........ | bleu verdâtre | 174,0 | 0,5349 |
| Mg....... | raie verte, la plus à gauche des 3 raies brillantes vertes. | 204,0 | 0,5183 |
| H........ | raie bleue | 277,0 | 0,4861 |
| Mg...... | violette | 403,0 | 0,4483 |

Voici quelques indications relatives à cette courbe :

| Divisions. | Longueurs d'onde. | Différence pour une division. |
|---|---|---|
| 40 à 50 | 0,6545 à 0,6416 | 0,0129 μ |
| 90 à 100 | 0,5983 à 0,5840 | 0,0143 |
| 200 à 220 | 0,5206 à 0,5105 | 0,0056 |
| 300 à 330 | 0,4785 à 0,4685 | 0,0032 |
| 400 à 440 | 0,4491 à 0,4389 | 0,0025 |

D'après ces indications chaque division de l'échelle

(1) D'après M. A. de Gramont, dans l'*Agenda du chimiste* (1898).

répond à environ 13 unités du dernier ordre parmi les longueurs d'onde, dans le rouge et bleu, et à 2,5 unités, dans le violet à l'extrémité opposée. Comme on peut estimer aisément une demi-division, on voit que la précision est moindre dans le rouge. En général, la dernière décimale est incertaine.

Les indications qui vont suivre sont des données empiriques, destinées à montrer l'application pratique de la méthode à l'analyse des divers gaz simples ou composés, ces gaz étant pris en général à l'état de pureté. Aussi ne comprennent-elles que les raies le plus nettement perceptibles. Quand les gaz sont mélangés, il arrive qu'un certain nombre de raies s'atténuent et même disparaissent, en raison des proportions de chaque gaz et des intensités relatives des raies. La sensibilité de l'œil de l'observateur joue ici un rôle non douteux. Avec les gaz composés, l'action de l'étincelle doit être étudiée surtout au début. Dans tous les cas, chaque observation ne doit durer que quelques secondes, tant afin de réduire l'influence de la décomposition que de diminuer l'échauffement du gaz et les chances de rupture de l'éprouvette, au point de soudure du fil de platine. On répète plusieurs fois chaque observation. Lorsqu'on opère sur un gaz décomposable avec précipitation d'un corps solide, le dépôt de celui-ci sur les parois de l'éprouvette ne tarde pas à masquer les raies et à arrêter l'observation.

## II. — Spectre des gaz sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

Bobine d'induction longue de $40^{cm}$, avec bouteille de Leyde; deux accumulateurs; interrupteur vibrant à très courte période.

L'examen du gaz a lieu dans une éprouvette renfermant de $5^{cc}$ à $10^{cc}$ de gaz environ.

Les raies appartenant à d'autres éléments que ceux du gaz étudié en portent l'indication. Les raies accidentelles attribuables au platine seront signalées dans les Tableaux qui suivent.

Voici la liste des gaz sur lesquels nous avons opéré :

Hydrogène, oxygène, azote, argon, hélium, air ordinaire, bioxyde d'azote, vapeur nitreuse, gaz ammoniac; chlore, gaz chlorhydrique.

Brome (mêlé d'air); gaz bromhydrique, gaz iodhydrique, gaz sulfhydrique, acide sulfureux; acide sélenhydrique, hydrogène phosphoré, arsenié, silicé; perfluorure de soufre, oxyfluorure de soufre, fluorure phosphoreux; fluorure de silicium; fluorure de bore; chlorure de bore; acétylène, éthylène, formène; acide carbonique; oxyde de carbone; oxychlorure de carbone; oxysulfure de carbone, éther diméthylique; éther méthylchlorhydrique; cyanogène; acide cyanhydrique; méthylamine; chlorure de cyanogène.

Les gaz composés fournissent des raies appartenant à leurs éléments, plus certaines raies spéciales. Le chlore et le soufre en particulier tendent à masquer les autres composants. L'oxygène est souvent difficile à reconnaître par cette voie.

Aussi les résultats obtenus sont-ils surtout applicables à des observations faites dans des conditions analogues.

Pour un certain nombre de cas, une même division paraît répondre au spectre de plusieurs gaz différents. A cet égard, il convient de distinguer le cas des gaz composés renfermant un même élément, pour lesquels il y a en effet identité, et le cas beaucoup plus rare où les gaz ne renferment aucun élément commun. Dans ce cas il n'y a plus réellement identité; seulement les raies se confondent dans les limites d'incertitude que comporte l'instrument employé. Une dispersion plus grande les distinguerait : ce que l'on vérifie d'ailleurs plus nettement, s'il est nécessaire, en

produisant les deux spectres parallèlement l'un au-dessus de l'autre. Mais ces distinctions réclament des dispositifs spéciaux et une étude individuelle prolongée. Elles sont difficiles à faire dans une analyse courante et rapide; car l'analyse spectroscopique joue un rôle auxiliaire et simplement indicateur dans les conditions réalisées pour les études gazométriques proprement dites. Ces cas d'incertitude étant rares, on les lèvera en recourant à d'autres procédés.

### 1. — Hydrogène.

| | λ correspondant. |
|---|---|
| Raie rouge plus large que dans le gaz raréfié.. | 6562 |
| Raie du mercure visible au début, mais disparaissant ensuite .......................... | 5460 (Hg) |
| Bande bleue fugace vers 277, diffuse ......... | 4861 environ |

Les autres raies de l'hydrogène ne sont pas nettement perceptibles; mais à peine entrevues dans les conditions actuelles.

### 2. — Oxygène.

| | |
|---|---|
| Petite bande rouge, extrémité droite......... | 6173 |
| Raie fugace rougeâtre...................... | 5300 (Pt) |
| 4 raies vertes, la plus brillante à gauche...... | 5205 (Pt) |
| 5 raies bleu verdâtre dont 2 plus brillantes... | 4943<br>4925 |
| Nombreuses raies violettes larges : les principales................................. | 4688<br>4660 (Az?) |
| Suite de petites bandes violettes diffuses; mesures approchées des principales .......... | 4463 (Az?)<br>4423<br>4368 très diffuse |

Les bandes sont généralement plus nettes vers la partie la moins réfrangible du spectre, c'est-à-dire vers la gauche de l'échelle. Les mesures se rapportent à la partie gauche.

| | |
|---|---|
| 7 raies jaunes | 5840 (Pt) |
| | 5804 (Az) |
| | 5763 (Hg) |
| | 5748 |
| | 5707 !!! |
| Double raie large — milieu | 5668 |
| Nombreuses raies vert clair | 5588 |
| 2 doubles raies, milieu | 5545 fine |
| | 5528 large |
| Autres raies | 5495 large (Az) |
| | 5478 (Pt) |
| Double | 5459 (Hg) |
| | 5453 |
| | 5301 (Pt) |
| Raies vert clair | 5222 (Pt) |
| | 5206 |
| Bande verte | 5163 à 5178 (Az) |
| Bleu verdâtre | 5058 (Pt) |
| | 5040 !! (Az) |
| | 5023 (Az) |
| Bande bleu verdâtre | 4996 à 5008 (Az) |
| Raies bleues | 4943 large |
| | 4923 (Az) |
| | 4905 |
| Indigo large | 4808 !! (Az) |
| | 4792 !! (Az) |
| Raies violettes très nombreuses : | |
| Double | 4710 (O) |
| Milieu | 4685 !! |
| | 4671 !! |
| Double | { 4660 !!! |
| | { 4655 |
| | 4642 !!! (Az) |
| | 4632 (Az) |
| Petites bandes | 4463 |
| Petites bandes | 4423 |

8. — Gaz hypoazotique (vapeurs nitreuses) (AzO + O).

| | |
|---|---|
| Double raie rouge, milieu jaune | 5934 (Az) |
| Verte | 5708 |
| Double raie large | { 5683 (Az) |
| | { 5688 (Az) |
| Bande verte milieu | 5178 (Az) |
| Bande bleuâtre | 4997 à 5008 (Az) |

### 9. — Protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote ne fournit rien de spécial, c'est-à-dire de distinctif par rapport aux autres oxydes de l'azote. Ces oxydes donnent surtout le spectre de l'azote, quelques raies de l'oxygène, et des raies spéciales qui paraissent propres à la vapeur nitreuse. Ces raies spéciales apparaissent au bout de quelque temps dans l'air traversé par une série d'étincelles.

### 10. — Gaz ammoniac : $AzH^3$.

Absorbable par l'eau avec un très faible résidu.

| | |
|---|---|
| Large raie rouge.............. | 6562 (H) |
| Double raie rouge milieu...... | 5934 (Az) |
| Raies vertes.................. | 5708 |
| | 5678 (Az) |
| | 5668 (Az) |
| | 5460 (Hg) |
| Bande bleue de H vers........ | 4871 (H) |
| Raie bleue large ............. | 4663 (Az) |

Raies de l'azote et de l'hydrogène.

### 11. — Cl.

| | |
|---|---|
| Rouge........................ | 6088 |
| | 5936 (Az) |
| Vertes ...................... | 5683 |
| | 5457 |
| | 5442 |
| | 5427 !! |
| | 5391 |
| | 5285 |
| Large raie verte ............ | 5212 !!! |
| | 5189 |
| | 5173 |
| | 5158 |
| | 5102 !! |
| | 5078 !! |

| | |
|---|---|
| Bandes bleu verdâtre......... | 5041 (Az?) |
| | 5001 |
| Larges raies bleues........... | 4918 |
| | 4903 |
| | 4897 |
| Larges raies indigo........... | 4826 !! |
| | 4813 !! |
| | 4798 !!! |
| Violettes..................... | 4639 (Az?) |

12. — Gaz chlorhydrique.

| | |
|---|---|
| Raie large rouge........................... | 6562 (H) |
| Raie jaune rougeâtre....................... | 6088 |
| Nombreuses raies vertes les plus brillantes... | 5457 (Cl) |
| | 5441 |
| | 5418 |
| | 5385 |
| Large raie verte, milieu à.................. | 5211 |
| Raies vert bleuâtre, très larges, milieu....... | 5100 |
| | 5076 |
| Deux doubles raies bleues larges............ | 4925 à 4916 |
| | 4905 à 4896 |
| Nombreuses raies violettes les plus brillantes. | 4826 |
| | 4813 |
| | 4798 |

**Presque toutes ces raies appartiennent au chlore.**

13. — Brome.

Examen de la vapeur de brome en présence d'air, dans un tube vide analogue à ceux qui servent à produire l'étincelle au sein des solutions et en l'absence du mercure.

| | |
|---|---|
| Raie rouge................................ | 6562 (H) |
| Bande rouge gauche........................ | 6178 (O ?) |
| Double raie jaune, milieu.................. | 5936 (Az) |
| 4 raies jaune verdâtre...................... | 5788 |
| | 5708 |
| Larges raies doubles........................ | 5682 (Az) |
| | 5668 (Az) |
| Série de bandes avec raie large.............. | 5535 (Az) |
| » raies vertes............ | 5498 (Az) |

| | |
|---|---|
| Bandes vert bleuâtre | 5481 (Pb) |
| 2 raies fines | 5365 (Pt)<br>5302 (Pt) |
| Bande bleu verdâtre, milieu | 5178 |
| Raie vert clair | 5045 (Az) |
| Bande vert clair | 5000 à 5013 (Az) |
| Séries de raies bleues plus ou moins nettes, 2 petites bandes | 4800 (Az)<br>4713 |
| Séries de raies violettes | 4652 (Az) |
| | 4643 (Az) |

On voit que les raies sont ici surtout celles de l'air.

### 14. — Gaz bromhydrique : HBr.

| | |
|---|---|
| Raie rouge faible | 6562 |
| Raie verte | 5832 |
| | 5640 |
| | 5591 |
| Bandes brillantes sur le bord droit | 5488 |
| | 5421 |
| | 5333 |
| | 5305 |
| Larges raies | 5240 |
| | 5182 |
| | 5165 |
| | 5057 |
| Petites bandes violacées | 4823 |
| | 4809 |
| Bandes larges, milieu | 4778 |
| | 4691 |
| | 4687 |

Presque toutes les raies sont propres au brome.

### 15. — Iode.

Cet élément a été volatilisé dans l'air, dans un tube servant aux dissolutions.

| | |
|---|---|
| Raie rouge | 6562 (H) |
| 2 doubles raies rougeâtres, milieu | 5936 (Az) |

| | |
|---|---|
| Raies jaunes | 5765 (I) |
| | 5743 |
| | 5708 (Az) |
| | 5680 (Az) |
| | 5668 (Az) |
| 4 raies vertes | 5549 |
| | 5533 (Az) |
| | 5498 (Az) |
| | 5481 (Az) |
| 1re double raie verte | 5460 (I) |
| | 5451 (I) |
| 2e » » | 5333 (I) |
| | 5321 (I) |
| Raie verte fugace | 5302 (Pt) |
| Bande bleu verdâtre, milieu | 5178 (Az) |
| Raie vert clair | 5045 (Az) |
| Bande verdâtre | 5000 à 5013 (Az) |
| Raie bleue | 4800 (Az) |
| Raies violettes | 4652 (Az) |
| | 4643 (Az) |
| Petite bande violette, milieu | 4460 |

16. — Gaz iodhydrique HI.

Dépôt d'I dès le début; il gêne de plus en plus l'observation.

| | |
|---|---|
| Raie rouge | 6562 |
| | 5774 |
| | 5712 |
| Raie double, milieu | 5683 |
| | 5626 |
| | 5500 |
| | 5468 |
| | 5438 |
| | 5407 |
| | 5373 |
| Raie double, milieu | 5343 |
| | 5246 |
| | 5200 |
| | 5193 |
| | 5159 |

Presque toutes ces raies sont celles de l'iode.

### 17. — Gaz sulfhydrique : $H^2S$.

Entièrement absorbable par KOH.

| | |
|---|---|
| Raies jaunes (plus nettes que celles de $SO^2$).. | 5666 |
| | 5644 |
| | 5604 |
| | 5564 |
| | 5508 |
| | 5476 |
| | 5448 !!! |
| | 5431 !!! |
| Raies vertes............................ | 5342 !!! |
| | 5320 !!! |
| | 5207 |
| | 5196 |
| | 5100 |
| Raies bleues............................ | 5035 |
| | 5016 |
| | 4990 !!! |
| | 4925 |
| | 4820 ! |
| | 4723 |
| Raies peu nettes.......................... | 4663 |
| Petites bandes violettes, peu visibles........ | 4566 |
| | 4537 |
| | 4482 |

Presque toutes ces raies sont celles du soufre.

### 18. — Acide sulfureux : $SO^2$.

| | |
|---|---|
| Raie jaune double, milieu .................. | 5668 |
| | 5646 |
| | 5605 |
| | 5566 |
| | 5508 |
| | 5475 |
| Raies larges.............................. | 5448 !!! |
| | 5431 !!! |
| Raies verdâtres........................... | 5343 !! |
| | 5318 !! |

| | |
|---|---|
| | 5207 |
| | 5198 |
| | 5138 |
| | 5100 |
| Raies vert bleuâtre larges.................. | 5031 !!! |
| | 5008 !!! |
| | 4988 !!! |
| Raies bleues.............................. | 4925 !!! |
| | 4816 !! |
| Petites bandes violettes peu nettes........... | 4658 |
| | 4600 |
| | 4539 |
| | 4500 |
| | 4426 (O) |

Presque toutes ces raies sont celles du soufre.

19. — Acide sélénhydrique : $H^2Se$.

Il est impossible de rien observer, en raison d'un dépôt immédiat de sélénium rouge sur les parois de l'éprouvette.

20. — Hydrogène phosphoré : $PH^3$.

Dépôt rouge empêchant toute lecture, $1 PH^3 + 3 H$, même inconvénient.

21. — Hydrogène arsénié : $AsH^3$.

Dépôt noir immédiat, empêchant toute lecture : entrevu 6 à 8 raies vers 5656 (As).

22. — Hydrogène silicé : $SiH^4$.

Dès les premières étincelles, il donne un dépôt noir qui gêne toute lecture.

23. — Perfluorure de soufre, $SF^6$.

| | |
|---|---|
| Raies rouges................ | 6416 |
| | 6351 (F) |
| | 6233 (F) |

| | |
|---|---|
| Raies jaunes doubles........ | 5665 (S) |
| | 5646 (S) |
| | 5604 (S) |
| | 5564 |
| | 5508 !! (S) |
| | 5476 !!! |
| | 5451 !!! (S) |
| | 5433 !!! (S) |
| Jaune verdâtre.............. | 5344 !! (S) |
| | 5320 !! (S) |
| | 5210 (S) |
| Bleu verdâtre............... | 5201 (S) |
| | 5100 |
| Large... | 5033 (S) |
| » ... | 5010 |
| » ... | 4991 |
| Bleues..... ............... | 4921 (S) |
| | 4863 |
| | 4820 |
| Bandes vertes.............. | 4723 |
| | 4656 |
| | 4537 |
| | 4482 |

Les raies du soufre dominent.

### 24. — Oxyfluorure de soufre : $SOF^2$.

| | |
|---|---|
| Rouge fugace.......... | 6343 (F) |
| Jaune.................. | 5644 !! (S) |
| | 5603 (S) |
| | 5563 |
| | 5507 (S) |
| | 5450 !!! (S) |
| | 5433 !! (S) |
| Vert.................. | 5343 (S) |
| | 5320 (S) |
| Bandes................. | 5200 à 5225 (S) |
| Peu nette.. | 5067 |
| | 5031 (S) |
| | 5012 |

Les raies du soufre dominent.

25. — Fluorure phosphoreux : $PF^3$.

Léger dépôt ne gênant pas la lecture.

| | |
|---|---|
| Raies rouges | 6337 (F) |
| | 6228 !! (F) |
| | 6079 |
| Bandes brillantes | 6038 !! (P) |
| | 6019 !!! (P) |
| Jaunes | 5498 (P) |
| | 5421 !! (P) |
| | 5409 (P) |
| | 5386 (P) |
| | 5342 (P) |
| | 5312 (P) |
| | 5293 (P) |
| | 5253 P |

Bandes violettes peu visibles. La plupart des raies sont celles du soufre.

26. — Fluorure de silicium : $SiFl^4$.

Entièrement absorbable par KOH.
Il se produit un dépôt qui gêne l'observation.

| | |
|---|---|
| Rouge | 6363 (Si) |
| | 6337 !! (F) |
| | 6236 (F) |
| Raie large | 5981 (Si) |
| | 5957 (Si) |
| | 5866 |
| | 5798 (Hg?) |
| Bande bleue | 5043 à 5063 (Si) |

27. — Chlorure de bore : $BCl^3$.

| | |
|---|---|
| Rouge | 5821 (B) |
| Raie large | 5718 |
| Verte | 5460 !! (Hg) |
| | 5445 !! (Cl) |
| | 5426 !!! (Cl) |
| | 5388 !! (Cl) |
| | 5285 |

| | |
|---|---|
| Larges raies ........... | 5219 (Cl) |
| | 5175 (B) |
| Raies larges ........... | 5104 !! (Cl) |
| | 5074 !! (Cl) |
| | 5005 à 5010 (Az) |
| Raie peu nette......... | 4920 (Cl) |
| | 4900 (Cl) |
| Violettes............... | 4826 (Cl) |
| | 4811 (Cl) |
| | 4798 (Cl) |
| | 4788 |

28. — Fluorure de bore : $BF^3$.

Entièrement absorbable par l'eau.

| | |
|---|---|
| Rouges................... | 6903 (F) |
| | 6843 |
| Raie large............... | 6780 (F) |
| | 6415 !! (F) |
| | 6361 |
| | 6341 !!! (F) |
| | 6231 (F) |
| | 6073 |
| | 5981 |
| | 5866 |
| Jaune.................... | 5821 (B) |
| Bandes................... | 5740 à 5663 |
| | 5321 (Pt) |
| | 5173 (B) |
| 2 bandes vertes milieu.... | 5063 |
| | 5044 |
| Bande bleue .... ....... | 5003 |
| » ............. | 4957 à 4937 (B) |
| Large raie............... | 4863 |
| Raies violettes peu nettes, larges.................. | 4579 |
| | 4565 |
| | 4489 |

uivies d'une série de bandes violettes.

### 29. — Acétylène : $C^2H^2$.

Dépôt abondant de C dès les premières étincelles, qui gênent de plus en plus la vision du spectre.

| | |
|---|---|
| Raie rouge | 6562 (H) |
| Jaunes, encadrant une infinité de petites raies | 5634 (C) |
| | 5584 (C) |
| | 5538 |
| | 5446 |
| Vert | 5164 (C) |
| | 5124 (C) |
| Bande bleue de H | » |

### 30. — Éthylène.

Entièrement absorbable par le brome.

Il donne toutes les mêmes raies que l'acétylène, et en outre :

| | |
|---|---|
| | 5678 (Az) |
| | 5321 (Pt) |

### 31. — Formène : $CH^4$.

Laisse un dépôt de C qui rend le spectre de moins en moins visible.

| | |
|---|---|
| Raie rouge | 6562 (H) |
| Faible | 5934 (Az) |
| 2 raies | 5678 (Az) |
| | 5665 (Az) |
| Raies jaunes encadrant une infinité de raies fines ($C^2H^2$) | 5634 (C) |
| | 5584 (C) |
| | 5538 (C) |
| | 5321 (Pt) |
| Vertes | 5164!!! (C) |
| | 5126 (C) |
| Bande bleue de l'hydrogène | » |
| Raie bleu violacé peu nette | 4744 |

### 32. — Acide carbonique : $CO^2$.

Entièrement absorbable par KOH.

| | |
|---|---|
| 2 bandes rouges peu nettes | 6171 (O) |
| | 6096 |

| | |
|---|---|
| **Raies jaunes** | 5693 |
| | 5661 |
| | 5647 (C) |
| **Verdâtres** | 5381 |
| | 5321 (Pt) |
| | 5205 |
| **Vertes** | 5190 |
| | 5162 (C) |
| | 5143 |
| | 5133 (C) |
| **Vert bleuâtre, petite bande milieu** | 4945 !! |
| **Raies** | 4926 |
| | 4906 |
| **Bande bleue** | 4705-4718 (O) |
| **Raies violettes** | 4658 !!! |
| | 4651 |
| | 4571 |
| | 4558 (Pt) |
| | 4476 |
| | 4421 !! (O) |

### 33. — Oxyde de carbone.

| | |
|---|---|
| **Raie rouge** | 6088 |
| **Petite bande jaune rougeâtre** | 5878 à 5898 |
| **8 raies jaunes brillantes** | 5690 |
| | 5631 |
| | 5583 ($C^2H^2$?) |
| | 5376 |
| **Nombreuses raies vertes brillantes :** | |
| **La première très brillante** | 5163 ($C^2H^2$) |
| **La seconde moins brillante** | 5143 ($CO^2$) |
| **Nombreuses raies bleues : la plus brillante** | 4943 |
| **Raies violettes s'étendant de la plus brillante.** | 4611 à 4720 |
| | 4460 |
| **Bande violette étroite sombre** | 4418 |

### 34. — Oxychlorure de carbone : $COCl^2$.

| | |
|---|---|
| **Raies vertes assez larges** | 5455 (Cl) |
| | 5444 !! (Cl) |
| | 5426 !!! (Cl) |
| | 5390 (Cl) |

| | | |
|---|---|---|
| Large raie milieu............................ | 5215!! | (Cl) |
| | 5103 | (Cl) |
| | 5077 | (Cl) |
| Petite bande bleue vers...................... | 4905 | (Cl) |
| Raies bleues larges.......................... | 4825 | (Cl) |
| | 4814 | (Cl) |
| | 4799 | (Cl) |
| Petites bandes bleues........................ | 4656 | |

Toutes ces raies, à l'exception de la dernière, sont celles du chlore. Il masque, dans ces conditions, l'oxyde de carbone.

35. — Oxysulfure de carbone : COS.

| | |
|---|---|
| Raie rouge très faible....................... | 6562 (H) |
| Rouge........................................ | 6087 |
| | 5821 |
| Jaunes doubles, milieu....................... | 5665!! (S) |
| | 5645!! (S) |
| | 5603 (S) |
| | 5583 (C) |
| | 5562 |
| | 5508 (S) |
| | 5476 |
| Larges raies................................. | 5450!!! S |
| | 5431!!! S |
| Jaune vert................................... | 5343!! (S) |
| | 5320!! (S) |
| | 5209 (S) |
| Bandes peu nettes............................ | 5198 à 5218 (S) |
| | 5140 à 5160 C |
| Bleues....................................... | 5100!! |
| | 5030 (S) |
| | 5010!! |
| | 4991 |
| Larges....................................... | 4947!!! |
| | 4925!!! (S) |
| | 4816 |
| Bandes violettes............................. | 4706 à 4750 (O) |
| | 4691 à 4682 (O) |

| | |
|---|---|
| Large raie | 4658 |
| | 4600 à 4609 |
| | 4566 |
| | 4537 |
| | 4495 |
| | 4476 |
| | 4426 |
| | 4363 (O) |

**Les raies du soufre sont prédominantes; quelques-unes de celles de l'air apparaissent.**

### 36. — ÉTHER DIMÉTHYLIQUE : $C^2H^6O$.

**Décomposition dès les premières étincelles.**

| | |
|---|---|
| Raie rouge | 6562 (H) |
| Raies jaunes encadrant une infinité de raies fines ($C^2H^2$) | 5634 (C) |
| | 5584 (C) |
| | 5539 (C) |
| | 5503 |
| Vertes | 5162 ! ! (C) |
| | 5124 (C) |
| Raies bleu violacé, peu visibles, difficiles à repérer | 4741 |
| | 4732 |
| | 4701 |
| | 4683 (O?) |

### 37. — ÉTHER MÉTHYLCHLORHYDRIQUE : $CH3Cl$.

| | |
|---|---|
| Raie rouge | 6562 (H) |
| Raies jaunes | 5634 (C) |
| | 5584 (C) |
| | 5539 (C) |
| | 5443 (Cl) |
| | 5426 (Cl) |
| | 5391 (Cl) |
| Larges raies vertes | 5215 (Cl) |
| Verte | 5163 ! ! (Cl) |
| Violette vers | 4798 (Cl) |

38. — Cyanogène : $C^2Az^2$.

Grand nombre de raies jaunes fines caractéristiques.

| | |
|---|---|
| Principales raies jaunes | 5668 (Az) |
| | 5635 (C) |
| | 5588 (C) |
| | 5541 (C) |
| | 5498 (Az) |
| Bande verte s'étendant de | 4905 à 5163 |
| Raie | 5163 !!! (C) |
| | 5123 (C) |
| | 5093 (C) |
| Raies bleues | 4743 |
| | 4723 (Az) |
| | 4705 |
| | 4690 |

Le gaz contenait, comme il arrive presque toujours, des traces d'acide cyanhydrique, ou de vapeur d'eau.

39. — Acide cyanhydrique, mêlé d'hydrogène : $CAzH + H$.

| | |
|---|---|
| Raie rouge | 6562 (H) |
| Double raie rouge, milieu | 5934 (Az) |
| Raies vertes | 5708 |
| | 5678 !! (Az) |
| | 5666 (Az) |
| | 5634 (C) |
| | 5584 (C) |
| | 5538 (C) |
| | 5448 |
| | 5321 (Pt) |
| Raies bleues | 5163 !! (C) |
| | 5140 |
| | 5124 (C) |
| | 5041 (Az) |
| Double raie, milieu | 5000 (Az) |
| Bande bleue de H | » |
| Raies violettes peu visibles | 4741 |
| | 4724 (Az) |
| | 4640 |

### 40. — Méthylamine : $CH^5Az$.

Entièrement absorbable par l'eau.
Décomposition dès les premières étincelles.

| | | |
|---|---|---|
| Bande rouge large | | 6562 (H) |
| Double raie fine, milieu | | 5934 (Az) |
| | | 5708 |
| | | 5678 !! (Az) |
| | | 5665 (Az) |
| | | 5634 (C) |
| | | 5584 (C) |
| | | 5538 (C) |
| | | 5448 |
| Vert bleuâtre | | 5163 (C) |
| | | 5148 |
| Bande bleue, milieu | 243.0 !! | 5000 !!! (Az) |

Dans le violet, série de petites raies peu visibles, difficiles à mesurer.

### 41. — Chlorure de cyanogène : CAzCl.

| | |
|---|---|
| Raies jaunes très nombreuses | » |
| Principales | 5668.0 (Az) |
| | 5635.0 (C) |
| | 5587 (C) |
| | 5541 (C) |
| 2 raies | 5460 (Hg) |
| | 5448 (Cl) |
| Large | 5426 (Cl) |
| | 5393 (Cl) |
| | 5321 (Pt) |
| Raies bleu verdâtre | 5218 (Cl) |
| | 5163 !!! (Cl) |
| Infinité de raies vertes | 5124 (C) |
| | 5104 (Cl) |
| | 5076 (Cl) |
| Bande bleue, milieu | 5000 (Az) |
| Bandes et raies bleu indigo | 4825 (Cl) |
| | 4813 (Cl) |
| | 4798 (Cl) |

| | |
|---|---|
| Raies violettes .............................. | 4741 (Cl) |
| | 4725 |
| | 4701 |
| | 4640 |

### III. — Liste des raies observables avec les gaz sous la pression atmosphérique.

Pour faciliter l'application de l'analyse spectroscopique à l'analyse des gaz, je crois utile de réunir, classées dans l'ordre numérique de leurs longueurs d'onde, la liste des raies observables dans les conditions d'analyse courante et sous la pression atmosphérique.

Je rappellerai d'ailleurs que la dernière décimale est incertaine dans ces conditions; elle a été donnée seulement à titre d'indication, en raison de cette limite d'erreur.

Quand un même chiffre semble applicable à des gaz qui n'ont pas d'élément commun, cas rare d'ailleurs, cette indication ne doit être acceptée qu'à titre provisoire et subordonnée aux contrôles ultérieurs.

La lettre *b* indique les bandes.

4363 (COS)
....
4368 *b*(O)
....
4418 *b*(CO)
....
4420
4421 ($CO^2$)
4422
4423 *b*(AzO) *b*(O)
....
4426 *b*($SO^2$) (COS)
....
4460 *b*(Air)
4463 *b*(Az)-(AzO)-(O)
....
4476 ($CO^2$)-(COS)
....
4482 *b*($H^2S$) ($SF^6$)
....
4489 ($BF^3$)
....
4495 (COS)
....
4500 *b*($SO^2$)
....
4537 *b*($H^2S$)-(COS)
-($SF^6$)
4538
4539 *b*($SO^2$)
....
4558 ($CO^2$)
4560 (Arg.)
....
4565 ($BF^3$)

4566 ($H^2S$)-(COS)
-($SF^6$)
....
4571 ($CO^2$)
....
4579 ($BF^3$)
....
4600 ($SO^2$)... } *b*(COS)
4609 ........ }
....
4626 (Arg.)
....
4632 (AzO)
4639 (Cl)
....
4640 (CAzCl) (CAzH)
4641
4642 (AzO) !!!
4643 (Air) !! - ($Az^2O$) !!
-($AzH^3$)
....
4650 (Az)
4651 ($CO^2$)
4652 (Air) !!
....
4655 (AzO)
4656 (Air) !! ($COCl^2$)
4657
4658 ($CO^2$) !!! ($SO^2$)
(COS)
4660 (O) !! - (CO)
-(AzO) !!!
4661
4662 (Az)
4663 ($H^2S$)

4664
4665 (Air)
....
4671 (AzO)!!
4672
4673 (Arg)
....
4680
....
4682 à 4691 b(COS)
4683 ($C^2H^6O$)
4685 (AzO)!!
....
4687 (HBr)
4688 (O)
....
4690 (CAz)
4691 (HBr)!!!
....
4701 (CAzCl) ($C^2H^6O$)
....
4705 (CAz).......... à
4718 b($CO^2$)
4706 à { 4715 b(Air)
4750 b(COS)
....
4710 (AzO)
....
4713 (Air)
....
4722 ($C^2H^6O$)
4723 (CAz)–($H^2S$)
-($SF^6$)-(He)
4724 (CAzH)
4725 (CAzCl)
....
4741 (CAzCl) (CAzH)
($C^2H^6O$) (Arg.)
4742
4743 (CAz)
4744 ($CH^4$)
....
4775 (Arg.)
....
4778 (HBr)
....
4788 ($BCl^3$)
....
4793 (AzO)!!
....
4798 (Cl)!!!-(HCl)
-(CAzCl)
-($CH^3Cl$)
-($BCl^3$)!!!
4799 ($COCl^2$)!!!
4800 (Air)!
....
4808 (AzO)!!
4809 (HBr)!!!
....
4811 ($BCl^3$)!!
4812 (Air)
4813 (Cl)!!-(HCl)
-($Az^2O$)!
-(CAzCl)
-(Arg.)
4814 ($COCl^2$)
4815
4816 ($SO^2$)!! (COS)
4820 ($H^2S$)! ($SF^6$)
....

4823 (HBr) !!!
4824 (COCl²) !
4825 (CAzCl)
4826 (Cl) !! (HCl)
(BCl³) !!
....
4861 *b*(H) *b*(CAzH)
*b*(CH⁴)
....
4863 (SF⁶) (BF³)
....
4871 *b*(AzH³)
....
4886 Arg.)
....
4896 à 4905 *b*(HCl)
4897 (Cl)
4900 (BCl³)
....
4903 (Cl)
....
4905 (AzO) ! - (COCl²)
4906 (CO²)
....
4916 (Cl)........... à
4925 *b*(HCl)
4917
4918 (Cl) !
....
4920 (BCl³)
....
4923 (AzO) !! - (He)
....
4925 (O) - (SO²) !!!
- (H²S) !!!
- (COS) !!!
- (SF⁶)

4926 (CO²)
4937 à 4957 *b*(BF³)
....
4943 (O) (CO) (AzO) !!
....
4945 (CO²) !!!
....
4947 (COS) !!!
....
4968 (Arg.)
....
4990 (H²S)
4991 (COS) (SF⁶)
4995 à 5113 *b*(CAz)
4996 à 5008 *b*(AzO)
4997 à 5008 *b*(AzO²)
4998 à 5007 *b*(Az²O)
4999 (CAzCl)
5000 (CAzH)
- (CAzH⁵) !!...
à 5008 *b*(Air)
5001 (Cl)
5002
5003 (BF³) ........ à
5012 *b*(Az)
5004
5005 (AzH³) ....... à
5010 *b*(BCl³)
....
5008 (SO²) !!!
....
5010 (COS) !! (SF⁶)
....
5012 (SOF²)
....

5014 (He)!!
5015
5016 ($H^2S$)
....
5020 (AzO) (Arg.)
....
5030 (COS)!
5031 ($SO^2$)!!! ($SOF^2$).
....
5033 ($Az^2O$)! (Air)!! ($SF^6$)
....
5035 ($H^2S$)
....
5040 (AzO)!!
5041 (Cl) (CAzH)
....
5043 à 5063 *b*($SiF^4$)
5044 ($BF^3$)
5045 (Air)!!
....
5048 (Az)
....
5057 (HBr)
....
5063 ($BF^3$)
....
5065 (Arg.)
....
5067 ($SOF^2$)
....
5074 ($BCl^3$)!!
....
5076 (HCl) (CAzCl)

5077 ($COCl^2$)
5078 (Cl)!!
....
5093 (CAz)!
5100 (HCl)-($SO^2$)!
-($H^2S$)
-(COS)!!
-($SF^6$)
5101
5102 (Cl)!!
5103 ($COCl^2$)
5104 (CAzCl)-($BCl^3$)!!
....
5123 (CAz)!
5124 (CAzCl)-(CAzH)
-($C^2H^6O$)
-($C^2H^2$)
-($C^2H^4$)
5125
5126 ($CH^4$)
....
5133 ($CO^2$)
....
5138 ($SO^2$)
....
5140 (CAzH) ...... à 5160 *b*(COS)
....
5143 (CO)-($CO^2$)-(Arg.)
....
5148 ($CAzH^5$)
....
5158 (Cl)
5159 (HI)
....
5162 ($CO^2$)-($C^2H^6O$)!!

5163 (CO)-(CAz)!!
-(CAzCl)!!!
-(CAzH)!!
-(CAzH$^5$)
» (CH$^3$Cl)!!..... à
5178 *b*(AzO)
5164 (CH$^4$)!!!-(C$^2$H$^2$)!!
-(C$^2$H$^4$)!!
5165 (HBr)-(Arg.)
5166 à 5168 *b*(Az$^2$O)
*b*(AzO)
....
5173 (Cl) (BF$^3$) .... à
5183 *b*(Az)
....
5175 (BCl$^3$)
....
5178 *b*(Air)-*b*(AzO$^2$)
....
5182 (HBr)!!!
....
5189 (Cl)
5190 (CO$^2$)-(Arg.)
....
5193 (HI)
5196 (H$^2$S)!
....
5198 (SO$^2$)! ....... à
5218 *b*(COS)
....
5200 (HI) ......... à
5225 *b*(SOF$^2$)
5201 (SF$^6$)
....
5205 (O) (CO$^2$)
5206 (AzO)
5207 (SO$^2$)! (H$^2$S)!

5209 (COS)
5210 (SF$^6$)
5211 (HCl)!!
5212 (Cl)!!!
....
5215 (COCl$^2$)!! (CH$^3$Cl)
....
5218 (CAzCl)
5219 (BCl$^3$)
....
5222 (AzO) (Pt)
5240 (HBr)!!!
....
5246 (HI)
....
5253 (PF$^3$)
....
5285 (Cl) (BCl$^3$)
....
5293 (PF$^3$)
....
5301 (AzO) (Pt)
5302 (Air)
....
5305 (HBr)!
....
5312 (PF$^3$)
....
5318 (SO$^2$)!!
....
5320 (H$^2$S)!!-(COS)!!
-(SF$^6$)!!
-(SOF$^2$)
5321 (Pt)(Air)(CAzCl)
-(CAzH)-(CO$^2$)
-(CH$^4$)-(C$^2$H$^4$)
-(BF$^3$)

5333 (Air) - (HBr) !!
....
5342 ($H^2S$) !!! - ($PF^3$) !
5343 ($SO^2$) !! - (COS) !!
- ($SOF^2$) - (HI)
5344 ($SF^6$) !!
....
5365 - (Air) - (Pt)
....
5373 (HI)
....
5376 (CO)
....
5381 ($CO^2$)
....
5385 (HCl) !
5386 ($PF^3$) !
....
5388 ($BCl^3$) !!
....
5390 ($COCl^2$) !!
5391 (Cl) ! ($CH^3Cl$) !
5392
5393 (CAzCl) !!
....
5407 (HI) !!!
....
5409 ($PF^3$) !
....
5418 (HCl) !
....
5421 (HBr)*d* - ($PF^3$) !!
....
5426 - (CAzCl) !!
- ($COCl^2$) !!!
- ($CH^3Cl$) !
- ($BCl^3$) !!!
5427 (Cl) !!
....
5431 ($SO^2$) !!! - ($H^2S$) !!!
- (COS) !!!
....
5433 ($SF^6$) !!! - ($SOF^2$) !!
....
5438 (HI)
....
5441 (HCl) !
5442 (Cl) !
5443 ($CH^3Cl$) !
5444 ($COCl^2$) !!
5445 ($BCl^3$) !!!
5446 ($C^2H^2$) - ($C^2H^4$)
....
5448 - (CAzCl) ! - (CAzH)
- ($CAzH^5$) - ($SO^2$) !!!
- ($H^2S$) !!!
....
5450 (COS) !!!
- ($SOF^2$) !!!
5451 (Air) ($SF^6$) !!!
....
5453 (AzO)
....
5455 ($COCl^2$) !
....
5457 (Cl) ! (HCl) !
....

5460 raie du mercure, observée notamment avec (Air) (AzO) ($AzH^3$) (CAzCl)!! ($BCl^3$)!! (He)
5462 (Arg.)
....
5468 (HI)!!!
....
5475 ($SO^2$)!!!
5476 ($H^2S$)!! - (COS) - ($SF^6$)!!
....
5478 (AzO) - (Pt)
....
5480 (Air)
5482 (AzO)!
5488 (HBr)!!
....
5493 ($Az^2O$)!
....
5495 (AzO)
....
5498 (Air)! ($AzO^2$) (CAz)! ($PF^3$)
....
5500 (HI)!!
....
5503 ($C^2H^6O$) - (Arg.)
5507 ($SOF^2$)
5508 ($SO^2$)!! - ($H^2S$)! - (COS) - ($SF^6$)!!
....
5528 (AzO) double!!
....
5533 ($Az^2O$)!
....
5535 (Air)!!
....
5538 (CAzH) - ($CAzH^5$) - ($CH^4$) - ($C^2H^2$) - ($C^2H^4$)
5539 ($CH^3Cl$)! ($C^2H^6O$)
....
5541 (CAz)! (CAzCl)!
5543 ($AzO^2$)!!
....
5545 (AzO)! double.
....
5549 (Air)
....
5560 (Arg.)
....
5562 (COS)
5563 ($SOF^2$)
5564 ($H^2S$) - ($SF^6$)
....
5566 ($SO^2$)!
5573 (Arg.)
....
5583 (CO) (COS)
5584 (CAzH) - ($CAzH^5$) - ($CH^3Cl$)! - ($C^2H^6O$)
» ($CH^4$) - ($C^2H^2$) - ($C^2H^4$)
....
5587 (CAzCl)!
5588 (AzO) (CAz)!
....

5591 (HBr)!!
....
5603 (COS) ($SOF^2$)
5604 ($H^2S$)! ($SF^6$)
....
5607 ($SO^2$)!
....
5626 (HI)
....
5631 (CO)
....
5634 -(CAzH)-($CAzH^5$) -($CH^3Cl$)! ($C^2H^6O$)!
» ($CH^4$)! ($C^2H^2$) ($C^2H^4$)
5635 (CAz)! (CAzCl)!
....
5640 (HBr)
....
5642 ($SO^2$)!!
....
5644 ($H^2S$)!! double ($SOF^2$)!!
5645 (COS)!! double.
5646 ($SF^6$)
5647 ($CO^2$)
...
5651 (Arg.)
....
5656 ($AzH^3$)
....
5661 ($CO^2$)
...
5663 à 5740 ($BF^3$)
....
5665 ($CAzH^5$)!-($CH^4$) -(COS)!! double -($SF^6$)
5666 (CAzH)! ($H^2S$)! double
....
5668 (Air)!! (AzO)!!! double ($Az^2O$) ($AzO^2$) ($AzH^3$)
» (CAzCl)! (CAz)!
....
5670 (Az)
....
5672 ($SO^2$)
....
5678 ($AzH^3$)-(CAzH) -($CAzH^5$)!! -($CH^4$)-($C^2H^4$)
....
5680 (Air)!!!
....
5682 (Air)!!!
5683 (Cl)-($Az^2O$) ($AzO^2$)!! (HI)!
....
5688 (Az)
....
5690 (CO)-($C^2H^6O$)
....
5693 ($CO^2$)
....
5707 (AzO)!!! double
5708 (Air) ($Az^2O$)! -($AzO^2$)-($AzH^3$) -(CAzH) -($CAzH^5$)!
....

5712 (HI)
5713 (Az)
....
5718 ($BCl^3$)
5743 (Air)
....
5748 (AzO)
....
5763 (AzO)
....
5765 (Air)
....
5773 (Arg.)
5774 (HI)
....
5788 (Air)
....
5793 (Arg.)
....
5798 ($SiF^4$)
....
5804 (AzO)!
....
5821 (COS) - ($BCl^3$) - ($BF^3$)
....
5832 (HBr)!
....
5840 (AzO)!
....
5863 (Arg.)
....
5866 ($BF^3$) - ($SiF^4$)
....
5876 (He)
....

5878 à 5898 *b*(CO)
....
5892 (Arg.)
....
5911 (Arg.)
....
5934 ($Az^2O$)!! (Air) -($AzH^3$) - (CAzH) -($CAzH^5$)
5935 AzO
5936 (Cl) (Air)
....
5957 ($SiF^4$)
....
5971 (Arg.)
....
5981 ($BF^3$) ($SiF^4$)!!
....
6019 ($PF^3$)!!!
....
6031 (Arg.)
....
6038 ($PF^3$)!!!
6073 ($BF^3$)
....
6079 ($PF^3$)
....
6087 (COS)
6088 (Cl) (HCl)
....
6096 ($CO^2$)!!
....
6143 à 6173 *b*(AzO)
....

6163 (Arg.)
....
6171 ($CO^2$)
....
6173 (O)
....
6178 (Air) ($Az^2O$)
....
6228 ($PF^3$)!!
....
6230 ($BF^3$)!!!
....
6233 ($SF^6$)!!
....
6236 ($SiF^4$)
....
6337 ($SiF^4$)!! ($PF^3$)!
....
6341 ($BF^3$)!!!
....
6343 ($SOF^2$)
....
6351 ($SF^6$)!!
....
6361 ($BF^3$)
....
6363 ($SiF^4$)
....
6415 ($BF^3$)!!
6416 ($SF^6$)!
....
6465 (AzO)!!
....
6562 (H) (HCl) ($AzH^3$) (CAzH) ($CAzH^5$) ($CH^3Cl$)
» ($C^2H^6O$) ($CH^4$) ($C^2H^2$) ($C^2H^4$) (HBr) (HI)
....
6600 (AzO)!
....
6780 ($BF^3$)
....
6843 ($BF^3$)!
....
6903 ($BF^3$)
....

# RECHERCHES SUR LES ACÉTALS (SUITE ET FIN);

PAR M. MARCEL DELÉPINE.

## 9. — RÉACTIONS ENTRE LES ACÉTALS ET LES ALCOOLS (ET PHÉNOLS).

Des considérations développées dans l'article précédent (1), c'est-à-dire de la quantité de chaleur dégagée

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXIII, p. 378; 1901.

dans les formations des divers acétals et de l'existence d'une limite que la chaleur ou la présence d'acide chlorhydrique fait atteindre plus promptement, on peut déduire de nouvelles recherches expérimentales relatives à l'action, sur un acétal donné, d'un alcool autre que celui qui entre dans sa constitution.

Il est possible qu'il y ait un déplacement plus ou moins complet de l'alcool de l'acétal initial, et qu'on puisse activer ce déplacement par la chaleur et un acide. A part l'introduction d'un agent d'accélération, le phénomène serait en quelque sorte comparable à l'action d'une base ou d'un acide sur un sel. On sait que dans ces circonstances, il y a un partage plus ou moins avancé régi par la chaleur dégagée. On peut aussi supposer que l'eau et l'acide décomposeront un peu de l'acétal primordial et que l'aldéhyde s'unira à l'alcool présent dans les limites compatibles avec les conditions expérimentales; l'eau engendrée, de ce fait, recommencera les réactions jusqu'à ce que l'équilibre s'ensuive entre l'aldéhyde et les deux alcools qui le sollicitent.

Ce point était intéressant à élucider, et je dois dire tout de suite que les résultats ont confirmé largement les déductions tirées des valeurs thermiques déterminées. J'ai même réussi à préparer des acétals nouveaux qui avaient échappé à d'autres méthodes. L'intérêt pratique est ainsi venu s'ajouter à l'intérêt théorique.

En vérité, la question n'est pas tout à fait neuve, puisque Bachmann a montré qu'en chauffant des acétals éthyliques avec un autre alcool, on obtenait un déplacement partiel, en même temps qu'un peu de l'acétal dérivé à la fois des deux alcools, c'est-à-dire un acétal mixte [1]. Bachmann effectuait ces réactions en tube scellé, à une température de 120° maintenue pendant deux jours, et il

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCXVIII, p. 46.

arriva à cette conclusion que l'alcool de poids moléculaire le plus élevé était chassé en majeure partie par l'alcool le moins élevé dans la série. Je n'ai pas répété ces expériences, dont la signification générale s'accorde avec les suivantes; mais je ferai observer que dans celles-ci je me contente d'opérer à 100° et même au-dessous et qu'il suffit parfois de quelques minutes pour atteindre le résultat, grâce à l'adjonction d'un peu d'acide chlorhydrique. Ces expériences conservent donc toute leur originalité et leur intérêt théorique.

### I. — Réactions entre acétals et alcools monovalents.

*Formals.* — On a fait réagir, par exemple, le méthylal et l'alcool amylique en présence de quelques millièmes d'HCl ordinaire, en chauffant le mélange à reflux. Après quelques heures, on a distillé et obtenu les fractions suivantes :

1° Du méthylal bouillant à 42°, lequel n'avait pas réagi ;

2° De l'alcool méthylique à 66°, provenant du déplacement par l'alcool amylique ;

3° De l'alcool amylique, passant entre 128 et 135°, n'ayant pas réagi, et contenant, en outre, le formal mixte $CH^2\langle{}^{OCH^3}_{OC^5H^{11}}$ lequel doit bouillir aux environs de 130° ;

4° Enfin, au-dessus de 200°, le formal diamylique.

La réaction inverse de l'alcool méthylique sur le formal diamylique a donné exactement les mêmes résultats.

Pour montrer que du formal mixte existait dans l'alcool amylique, on a mis la portion correspondante à digérer d'abord avec du chlorure de calcium, puis avec du sodium, et distillé finalement au bain d'huile en présence de sodium. Il est presque impossible d'éliminer ainsi tout l'alcool amylique, mais l'analyse du produit résultant de *3 ou 4* distillations sur le sodium a donné à l'analyse

C pour 100 = 65,24 et H = 13,06, ce qui correspond à peu près, non pas à l'alcool amylique, mais à un mélange à molécules égales de formal et de cet alcool :

$$CH^2 \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OC^5H^{11} \end{matrix} + C^5H^{12}O \text{ (Calc. : C = 65,45 ; H = 12,72).}$$

J'ai jugé inutile de pousser l'expérience jusqu'à l'obtention de l'acétal mixte pur, cette analyse le mettant suffisamment en évidence.

On a donc à la fois les deux réactions inverses :

$$CH^2(OCH^3)^2 + 2\,C^5H^{11}OH \rightleftarrows CH^2(OC^5H^{11})^2 + 2\,CH^3OH$$

et accessoirement :

$$CH^2(OCH^3)^2 + C^5H^{11}OH \rightleftarrows CH^2 \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OC^5H^{11} \end{matrix} + CH^3OH$$

$$CH^2(OC^5H^{11})^2 + CH^3OH \rightleftarrows CH^2 \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OC^5H^{11} \end{matrix} + C^5H^{11}OH$$

Cet exemple, qui fait intervenir les alcools très éloignés en $C^1$ et en $C^5$, pourrait dispenser de faire des expériences portant sur les alcools intermédiaires. Cependant, j'ai vérifié la généralité de la réaction en question en opposant l'alcool propylique au méthylal et l'alcool méthylique au formal dipropylique, et enfin l'alcool éthylique au diamylformal. Dans tous les cas, les 5 corps possibles prennent naissance.

Quant à leur proportion, on conçoit qu'il soit difficile de l'évaluer, à moins de s'astreindre à des analyses élémentaires sur toutes les portions intermédiaires des portions principales ; j'ai observé nettement que les formals à poids moléculaire élevé prédominent légèrement.

Du reste, c'est là une question de second ordre si l'on veut envisager le rendement. En effet, soit le mélange méthylal + alcool amylique : on obtient du premier coup plus de la moitié du formal amylique qu'engendrerait une réaction totale ; or une fois ce formal enlevé, si l'on fait

réagir à nouveau le méthylal, l'alcool amylique et le peu de formal mixte qu'il contient, il se produira un nouvel équilibre donnant lieu à la formation de formal diamylique, qu'on pourra éloigner encore par distillation. Si l'on pouvait aussi séparer l'alcool méthylique qui s'accumule et ne garder que le méthylal et l'alcool amylique, on conçoit que par 3 ou 4 réactions successives l'on arriverait à obtenir presque tout le diamylformal possible. Ce n'est là qu'une indication purement théorique, mais on en perçoit l'utilité quand on s'adresse à un alcool de prix élevé.

*Chloracétal.* — J'ai également effectué une réaction du même ordre en opposant au chloracétal ordinaire ($CH^2Cl - CH(OC^2H^5)^2$ les alcools méthylique et isobutylique dans la proportion de 2 mol. pour 1 d'acétal chloré. Si l'on distille le premier mélange, on observe des portions successives constituées par de l'alcool méthylique, un mélange d'alcools méthylique et éthylique, de l'alcool éthylique, ceci entre 65 et 90°, puis le thermomètre grimpe rapidement vers 130°, et tout le liquide restant passe entre 130 et 145°. Celui-ci est un mélange fort difficile à séparer qui contient à la fois les chloracétal diméthylique, diéthylique et méthyléthylique, principalement ce dernier. Par trois ou quatre distillations fractionnées, on arrive à une portion très abondante entre 136-138°, qui comprend précisément le point d'ébullition, 137°, du composé connu $CH^2Cl - CH\left\langle\begin{matrix} OCH^3 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$.

De même, avec l'alcool isobutylique, c'est le composé mixte qui domine; la portion 190-200 comprend presque tout le liquide et le chloracétal a disparu (éb. 157°). Mais on n'arrive pas à avoir de point d'ébullition constant, car il est probable que les corps mixtes de cet ordre finissent, par des distillations répétées, par se changer en les deux composés symétriques; à force de distiller on finit,

en effet, par avoir des portions bouillant jusqu'à 210°, qui contiennent, probablement, une certaine dose de dérivé dibutylique.

Un dosage de chlore sur une fraction 190-195 ne laisse aucun doute sur l'existence du composé

$$CH^2Cl - CH \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^4H^9 \end{cases}.$$

Trouvé : Cl pour 100 : 19,66; calculé : le même nombre.

Je ne me suis pas appesanti sur ces réactions pour avoir le dérivé dibutylique ou diméthylique pur. Il est évident qu'il n'y aurait qu'à forcer la dose de l'alcool antagoniste ou à le faire agir sur le dérivé mixte pour en chasser l'autre alcool d'une façon de plus en plus complète.

### II. — Acétals et Phénols.

Au lieu d'un alcool monovalent, on peut choisir un phénol. En chauffant ensemble du méthylal avec du phénol ordinaire, on constate qu'il y a réaction avec formation d'un liquide épais, incolore, soluble dans les alcalis et précipitable ensuite par les acides; on retombe en fait, dans ces cas, sur la réaction de Baeyer, avec cette différence qu'en supprimant les doses massives d'acide sulfurique employées ordinairement, on pouvait espérer obtenir des produits moins résinifiés. Mais je n'ai pas eu plus de chance avec le phénol que M. ter Meer ([1]), qui signale avoir obtenu par la réaction de Baeyer des produits résineux. La solubilité du produit dans les alcalis indique seulement qu'il y a eu une réaction différente de la formation d'un acétal de phénol, probablement formation d'un composé analogue au diphénol-méthane $CH^2(C^6H^4OH)^2$.

J'ai surtout étudié cette réaction avec le β-naphtol, qui donne du premier coup des produits analysables. Ceux-ci

([1]) *D. ch. G.*, t. VII, p. 1200.

ont été déjà préparés par des méthodes plus ou moins analogues, mais avec des doses assez fortes d'acide acétique, chlorhydrique, et le caractère de généralité que je donne aux réactions n'en avait pas été dégagé.

*Méthylal et β-naphtol à 100°.* — En plongeant dans un bain-marie à 100° un tube scellé contenant 14$^{gr}$ de β-naphtol et 8 à 10$^{gr}$ de méthylal additionnés d'une goutte ou deux d'acide chlorhydrique, on observe que le liquide, devenu limpide par dissolution complète du naphtol, se trouble au bout de quelques minutes. Il est bientôt envahi par de longues aiguilles incolores dont il faut surveiller la formation ; deux minutes après que sont apparus les premiers cristaux, on peut considérer la réaction comme terminée. On sort le tube dont le contenu s'est pris en un bloc cristallisé ; on dissout le tout dans un peu de chloroforme ; puis on ajoute de l'alcool à 90° ; celui-ci précipite d'emblée des cristaux incolores, en longues aiguilles fusibles vers 199°, après s'être colorées vers 194°. Des eaux mères on peut obtenir le même produit un peu moins pur, quand on chasse le chloroforme ; mais une ou deux recristallisations dans l'alcool seul ou additionné d'un peu de chloroforme le purifient facilement.

Ce corps, soluble dans les alcalis, n'est autre que le β-dinaphtylol-méthane $CH^2(C^{10}H^6OH)^2$ décrit antérieurement, fusible à 194° avec décomposition. L'analyse confirme la formule $C^{21}H^{16}O^2$ : trouvé $C = 83,87$, $H = 5,65$ ; calculé : $C = 84,00$, $H = 5,33$ p. 100.

L'action de la chaleur ne doit pas être prolongée, sinon les cristaux se redissolvent en donnant un liquide rouge sang d'où rien ne se cristallise plus. On peut en sortir cependant une résine rouge très soluble dans l'alcool en rouge, soluble dans les alcalis en donnant une liqueur incolore d'où les acides précipitent des flocons rouges. Je n'ai pas analysé ce produit, qui remplace presque totalement les cristaux.

*Méthylal et β-naphtol à la température ordinaire.* —

La réaction à chaud ne donne donc pas naissance à l'acétal, mais à son produit de transformation isomérique. Il y avait lieu de se demander si, en réalité, l'acétal n'avait pas d'abord pris naissance pour se changer en le dinaphtylolméthane isomère, par suite de l'action de l'acide à chaud, cela d'ailleurs en conformité avec la plus grande exothermicité de sa formation. Dans le but de le vérifier, j'ai fait une expérience à la température ordinaire avec : naphtol $7^{gr}$, méthylal $7^{gr}$, alcool méthylique $1^{gr}$ (pour tout dissoudre) et deux gouttes d'acide chlorhydrique. De longues aiguilles sont apparues le deuxième jour et se sont accrues pendant huit jours. Mais elles étaient totalement solubles dans les alcalis et fusibles à 194°-200°, comme le produit obtenu à chaud. L'acétal, s'il se forme momentanément, disparaît donc aussitôt.

*Acétal et β-naphtol à* 100°. — Les deux corps en proportion théorique et additionnés d'une goutte d'HCl pour $10^{gr}$ à $15^{gr}$ de mélange sont chauffés ensemble à 100°. Après deux à trois heures, la masse se divise en deux couches ; une nouvelle heure de chauffe fait prendre le tout en une masse cristallisée, incolore, compacte, qu'on dissout dans le chloroforme chaud. La solution chloroformique additionnée d'alcool à 90° chaud fournit, en se refroidissant, des lamelles cristallisées, à reflet légèrement vert bleuâtre, fusibles à 173°-174°, et qui ne sont autres que l'anhydride du β-dinapthylolétliane dissous $CH^3\text{-}CH \left\langle \begin{matrix} C^{10}H^6 \\ C^{10}H^6 \end{matrix} \right\rangle O$ ou méthyldinaphtoxanthène. Mais ce corps ne prend pas seul naissance. Des eaux mères dont on chasse le chloroforme, il se dépose un mélange des cristaux précédents et de l'acétal du β-naphtol $CH^3\text{-}CH\,(OC^{10}H^7)^2$. On obtient ce dernier pur en reprenant le mélange par l'alcool bouillant en quantité ménagée ; la poudre grenue cristallisée qu'il n'a pas dissoute, reprise par l'acide acétique, fournit, finalement, de petits prismes fusibles à 201°,

comme le corps décrit par Claisen sous le nom de β-dinaphtylacétal.

Les points de fusion et les caractères des corps obtenus m'ont paru suffisants pour ne pas exiger d'analyse.

*Acétal et β-naphtol à 15°-20°.* — La réaction, qui était plus lente à 100° qu'avec le méthylal, est naturellement plus lente aussi à la températureordinaire. Ce n'est qu'au bout de huit à dix jours qu'on voit se former de gros cristaux transparents à faces bien nettes. Ces cristaux fondent exactement à 174°. Ce sont eux qui se forment exclusivement pendant le premier mois. Ultérieurement, ils se trouvent accompagnés d'un peu du produit fusible à 201°. La réaction, à la vitesse près, est donc la même qu'à chaud.

En résumé la réaction de l'acétal sur le β-naphtol fournit à la fois l'acétal du β-naphtol et l'anhydride (xanthène) du diphénol isomère.

*Chloracétal et β-naphtol à chaud.* — Dans les expériences précédentes, on retombe ainsi sur des corps déjà bien connus, mais il paraît assez évident que, si l'on prend un acétal dérivé de tout autre aldéhyde, on aura des résultats analogues. C'est dans le but de vérifier cette extension que j'ai essayé sur le β-naphtol la réaction du chloracétal $CH^2Cl - CH(OC^2H^5)$ dérivédel'aldéhydeacétiquechloré. On chauffe ensemble dans une petit ballon à reflux les proportions théoriques des deux corps additionnées de 2 à 3 gouttes d'HCl pour 10gr à 20gr de mélange. Le β-naphtol se dissout, puis succède une réaction vive qui fait monter vers 80° un thermomètre placé dans la vapeur. On chauffe encore 30s après que la réaction s'est déclarée.

Le liquide visqueux formé, additionné de $\frac{1}{2}$ volume de chloroforme, puis filtré bouillant, donne par refroidissement une véritable masse de cristaux que l'essorage et un ou deux lavages à l'alcool rendent blancs. Des eaux mères privées d'une partie de leur chloroforme par un léger

chauffage, puis additionnées d'alcool bouillant, on obtient encore de nouveaux cristaux par refroidissement. L'ensemble des cristaux, repris par un mélange d'alcool et de chloroforme ou d'acide acétique et de chloroforme, fournit le produit pur. Ce sont des aiguilles d'un blanc pur, inaltérables à la lumière et à l'air, fusibles à 173°-174°, très solubles dans le chloroforme, moins dans l'alcool et l'acide acétique, insolubles dans l'eau. La fonction phénol a disparu, car la potasse aqueuse ou alcoolique ne les dissout ni à froid ni à chaud. D'autre part, l'analyse suffit pour affirmer que ce n'est pas l'acétal qui a pris naissance, mais à sa place le diphénol, qui s'est anhydridé par perte d'eau pour donner le chlorométhyldinaphtoxanthène par un mécanisme analogue à celui qui fournit le méthyldinaphtoxanthène à partir de l'acétal. La réaction est donc :

$$CH^2Cl - CH(OC^2H^5) + 2\,C^{10}H^7OH$$
$$= CH^2Cl - CH\left\langle\begin{matrix}C^{10}H^6\\ C^{10}H^6\end{matrix}\right\rangle O + H^2O + 2C^2H^5OH.$$

*Analyse :*

| | |
|---|---|
| Trouvé pour 100........... | Cl, 10,94; C, 79,82; H, 4,68 |
| Calculé pour $C^{22}H^{15}ClO$.... | Cl, 10,74; C, 79,88; H, 4,53 |

### III. — Acétals et alcools polyvalents.

Les réactions précédentes ne concernent que des alcools à un seul hydroxyle. J'ai aussi fait des recherches avec les polyalcools, pour lesquels mes expériences thermochimiques indiquent une limite plus élevée et une chaleur de réaction plus grande avec les aldéhydes. Non seulement j'ai étudié les réactions avec des corps dont j'avais mesuré la chaleur de formation, mais encore les réactions faites avec le chloracétal et la pinacone. La formation des acétals de cette dernière, glycol bitertiaire, m'a paru d'autant plus intéressante à tenter que M. Lochert était arrivé à des résultats

négatifs en chauffant les aldéhydes acétique et isobutylique avec la pinacone à 100° et même 125° pendant dix jours, ainsi d'ailleurs qu'avec l'érythrite [1].

*Glycol et chloracétal.* — Avec le glycol, je n'ai étudié que l'action du chloracétal. Il suffit de chauffer $1^{mol},1$ du premier avec 1 molécule du second et un peu d'HCl (une goutte pour $20^{cc}$-$30^{cc}$) pendant quelques instants. La distillation fournit de l'alcool d'abord, puis, à 150°-160°, un mélange de chloracétal du glycol et de glycol; celui-ci surnage celui-là. Ce mélange est agité avec poids égaux d'eau et d'éther ordinaire; la couche supérieure éthérée, privée de son éther, laisse passer tout le chloracétal du glycol à 156°-157°. Ce point d'ébullition est juste celui du chloracétal diéthylique, mais l'analyse ne laisse pas de doute. Trouvé pour 100 : Cl, 28,36; C, 39,22; H, 5,60. Calculé pour $C^4H^7O^2Cl$ : Cl, 28,97; C, 39,18; H, 5,71. Densité, $d_{4°}^{0°} = 1,2574$; $d_{4°}^{18°} = 1,234$. Il est possible que le corps renferme encore une trace de chloracétal; on l'en priverait facilement par distillation nouvelle avec du glycol; c'est pourquoi il faut mettre d'avance un peu plus de cet alcool bivalent.

On peut d'ailleurs supprimer cette crainte en opérant avec un chloracétal bouillant à une température différente de 157°. Ainsi le chloracétal éthylbutylique bouillant à 190°-195° a fourni de même, avec le glycol, un liquide bouillant à 157°; ce liquide d'origine différente avait pour densité $d_4^0 = 1,2551$, c'est-à-dire la même que le précédent.

*Méthylal et pinacone.* — On doit partir, cela va de soi, de la pinacone sèche. En chauffant ensemble à reflux les deux produits, méthylal et pinacone, plus une goutte HCl pour $15^{gr}$-$20^{gr}$ du mélange, le thermomètre plongé dans la vapeur monte péniblement à 52° et ne dépasse pas

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 26; 1889.

cette température, ce qui indique d'avance que la réaction est incomplète. En fait, à la distillation il passe, de 42° à 45°, du méthylal, puis de 45° à 100°, de l'alcool méthylique accompagné encore de méthylal, et du formal de la pinacone $CH^2\begin{cases} O - C(CH^3)^2 \\ \quad\;\; | \\ O - C(CH^3)^2 \end{cases}$; de 100° à 160°, il ne passe presque rien, et enfin, au-dessus, de la pinacone inattaquée.

La portion 45°-100° diluée avec de l'eau laisse surnager une couche légère qui, séchée sur $CaCl^2$, passe à 124°-125° et constitue le formal cherché. Le rendement est faible. C'est un liquide limpide, mobile, insoluble dans l'eau, miscible aux solvants organiques, possédant une odeur spéciale qui tient à la fois de celle de l'essence de térébenthine et du camphre. L'analyse élémentaire faite sur un produit obtenu en trop petite quantité pour être tout à fait pur m'a donné $C = 63,65$, $H = 10,99$; calculé pour $C^7H^{14}O^2$ : $C = 64,61$, $H = 10,77$; alors que la pinacone et la pinacoline exigent des nombres très différents : pour $C^6H^{14}O^2$ (pinacone), $C = 61,01$ et $H = 12,3$; pour $C^6H^{12}O$ (pinacoline) : $C = 72$, $H = 12$ pour 100. Il n'y a donc pas de doute sur la formation du formal de la pinacone. Cela se trouve d'ailleurs justifié par les expériences suivantes :

*Acétal et pinacone.* — Les deux corps réagissent, cette fois, d'une façon presque intégrale. Après la réaction, tout le liquide passe avant 140°-150° (la pinacone bout à 174°). En rectifiant les portions passées de 100° à 150° après y avoir joint la couche légère abandonnée par les portions antérieures additionnées d'eau, on a, à 134°, un liquide possédant les propriétés organoleptiques du formal. Deux préparations différentes ont donné pour $d_4^0$, 0,912 et 0,914. L'analyse élémentaire a confirmé la formule $C^8H^{16}O^2$.

*Chloracétal et pinacone.* — Cette fois, le chloracétal nouveau bout au-dessus du point d'ébullition de la pina-

cone, à 191°-192°. Aussi, pour ne point avoir à craindre qu'il reste de la pinacone, est-il bon d'employer un léger excès de chloracétal [1]; le thermomètre ne s'arrête même pas à 174°, point d'ébullition de la pinacone, lorsqu'on distille les produits de la réaction.

Le chloracétal de la pinacone $C^8H^{15}O^2Cl$ possède aussi une odeur camphrée et térébenthinée, mais un peu moins agréable que celles des précédents; il est plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans les solvants organiques; $d_{4°}^{0°}$, 1,0822; $d_{4°}^{16°}$, 1,0670. Dosage de Cl : trouvé, 19,75; calculé, 19,88 pour 100.

Ces trois exemples montrent donc que cette méthode réussit où les méthodes directes employées par M. Lochert avaient échoué.

*Méthylal, acétal, chloracétal et glycérine.* — Avec le premier, il est utile d'opérer en tube scellé, car la glycérine ne se mêle pas aux acétals, et la réaction se ferait difficilement. Si l'on chauffe le méthylal avec une molécule de glycérine acidifiée en tube scellé au bain-marie, et si l'on a soin d'agiter les tubes de temps en temps, on voit graduellement la couche supérieure s'amoindrir et la miscibilité devenir complète. Ce seul phénomène indique que le déplacement a eu lieu. En distillant le contenu des tubes on ne retrouve que peu de méthylal. Vers 180°-210°, on obtient une portion de poids égal au moins à celui de la glycérine, et il reste finalement un peu de glycérine. Par quelques rectifications, on a, entre 193°-195°, le formal de la glycérine, obtenu déjà autrement par MM. Schulz et Tollens (*loc. cit.*). Des deux isomères signalés par ces auteurs, c'est le formal, fournissant un benzoate liquide, qui est produit dans la réaction faite au moyen du méthylal.

---

(1) En réalité, c'est le chloracétal méthyléthylique qui m'a servi, ou, plus exactement, la portion 130°-140° des expériences relatées plus haut à propos de l'action du chloracétal diéthylique sur l'alcool méthylique.

Avec l'acétal et le chloracétal, on peut opérer en chauffant à reflux. L'acétal fournit plus que le poids de glycérine employée en acétal bouillant à 188°, déjà décrit par Mentschoutkine et Harnitzky et obtenu en chauffant l'aldéhyde et la glycérine en tube scellé à 170°-180° pendant vingt-quatre heures ([1]). Ces auteurs assignent à ce corps une miscibilité partielle avec l'eau; j'ai obtenu un produit miscible en toutes proportions avec l'eau.

Le chloracétal de la glycérine

$$\begin{matrix} CH^2-O \\ \dot{C}H\,CH \\ \dot{C}H^2-O \end{matrix}\!\!\Big\rangle CH-CH^3Cl \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} CH^2.O \\ \dot{C}H.O \\ \dot{C}H^2OH \end{matrix}\!\!\Big\rangle CH-CH^2Cl,$$

n'avait pas encore été décrit. Je l'ai obtenu entre 230°-245° sous forme d'un liquide visqueux, mais beaucoup plus mobile que la glycérine, miscible à l'alcool et à l'éther, donnant avec peu d'eau une sorte d'émulsion. On le purifie en l'agitant avec volumes égaux d'éther et d'eau : la portion éthérée privée de glycérine par l'eau passe totalement entre 235°-238°. $D^0_4$, 1,337; $d^{16°}_4$, 1,320; Cl pour 100 : trouvé, 22,70; calculé pour $C^5H^9O^3Cl$, 23,28.

*Méthylal et érythrite.* — Non essayé.

*Acétal et érythrite.* — En raison du caractère tétravalent de l'érythrite, on conçoit deux acétals possibles : un monoacétal $C^6H^{12}O^4$ et un diacétal $C^8H^{16}O^4$, et même un anhydride du premier, $C^6H^{10}O^3$. J'ai réussi à obtenir les deux premiers qui se forment simultanément lorsqu'on chauffe l'érythrite (1 mol.) avec le double de son poids d'acétal (2 mol.) au réfrigérant ascendant en présence d'une goutte de HCl. En quelques minutes, la réaction est achevée; on chasse une partie de l'alcool et l'on ajoute au résidu son volume de chloroforme.

Le monoacétal de l'érythrite se précipite, accompagné

---

([1]) *Comptes rendus*, t. LX, p. 569.

de quelques centièmes d'érythrite qui ne sont pas entrés en combinaison; le chloroforme dissout le diacétal et l'abandonne en cristaux fusibles à 94°-95°, décrits précédemment; dans les eaux mères il reste un peu d'un liquide le plus souvent incristallisable, soluble dans l'eau, sans doute constitué par l'anhydride du monoacétal. Quant au monoacétal, on le retire du précipité formé par le chloroforme en le redissolvant dans un mélange bouillant de parties égales de chloroforme et d'alcool absolu : par refroidissement, il se sépare en belles lames allongées, aplaties, à six côtés, fusibles à 102°.

Le monoacétal de l'érythrite est plus soluble dans l'eau que le diacétal, mais moins soluble dans l'alcool et le chloroforme; les acides le décomposent facilement en aldéhyde et érythrite, et cette décomposition effectuée doucement au bain-marie comparativement à celle du diacétal permet, en dehors de l'analyse élémentaire, d'en affirmer l'existence : il suffit de peser le résidu d'érythrite après attaque par HCl. Les équations respectives :

$$C^4H^8O^4(C^2H^4) + H^2O = C^4H^{10}O^4 + C^2H^4O$$
$$C^4H^6O^4(C^2H^4)^2 + 2H^2O = C^4H^{10}O^4 + 2C^2H^4O$$

fournissent, en effet, 0,824 et 0,701 d'érythrite pour 1gr de chaque acétal. Or, l'expérience faite avec le produit fusible à 102° a donné 0,819 et, avec le produit fusible à 94°,5-95° que j'ai déjà décrit, 0,695. Enfin, l'analyse élémentaire a fourni pour 100 : $C = 48,35$, $48,22$; $H = 8,06$, $8,24$; calculé pour $C^6H^{12}O^4$, $C = 48,65$; $H = 8,11$.

*Chloracétal et érythrite.* — On chauffe à reflux jusqu'à dissolution, comme précédemment. Par refroidissement, il cristallise un produit qui n'est autre que le dichloracétal de l'érythrite $C^4H^6O^4(C^2H^3Cl)^2 = C^8H^{12}O^4Cl^2$. Ce composé se présente en petites aiguilles incolores, fusibles à 101°-103°, très solubles dans le chloroforme et l'alcool, moins solubles dans l'eau, d'où il cristallise facilement.

Les eaux mères qui l'ont fourni peuvent encore en donner par évaporation, mais il reste finalement une huile épaisse teintée en jaune; c'est, soit un monoacétal impur, soit un anhydride de ce dernier ou un mélange. Je ne l'ai pas étudiée. Analyse : trouvé C, 39,11; H, 5,27; Cl, 28,35; calculé C, 39,50; H, 4,94; Cl, 29,21.

*Mannite et acétal.* — Après la réaction, qui est lente, l'addition de 1 volume de chloroforme précipite beaucoup de mannite; le chloroforme, évaporé, fournit la mannite trialdéhyde, fusible à 173°, déjà connue; les eaux mères contiennent un produit sirupeux qui semble être un anhydride de la mannite, car l'ébullition avec l'eau le change en mannite sans en dégager d'aldéhyde.

On voit ici s'accentuer les réactions accessoires qui évoluent déjà avec l'érythrite; et ici elles se compliquent encore en raison de la facilité avec laquelle la mannite perd de l'eau.

*Mannite* ($1^{mol}$) *et chloracétal* ($3^{mol}$). — La dissolution s'effectue très lentement, condition favorable à la formation de produits accessoires. Quand elle est effectuée, le liquide abandonné à lui-même laisse cristalliser de très fines aiguilles fusibles à 135°; on les enlève par essorage et l'on ajoute au filtrat 1 volume de chloroforme qui précipite de la mannite; la solution évaporée modérément fournit de nouveau des cristaux fusibles à 135°. Les eaux mères contiennent d'abondants produits sirupeux que je n'ai pas étudiés.

Le produit, fusible à 135°, est non pas le trichloracétal, mais le dichloracétal $C^{10}H^{16}O^6Cl^2 = C^6H^{10}O^6(C^2H^3Cl)^2$; en effet, l'analyse élémentaire a fourni pour 100 : C, 39,60; H, 5,35; Cl, 23,53, 23,0; calculé : C, 39,60; H, 5,28; Cl, 23,43. Ce sont de fines aiguilles incolores, solubles dans le chloroforme et l'alcool, peu solubles dans l'eau, d'où elles recristallisent facilement.

Voilà donc un ensemble de réactions concordantes

déduites des considérations théoriques rapportées plus haut. Non seulement elles viennent sanctionner les données expérimentales qui ont servi à les prévoir, mais encore elles nous fournissent un nouveau moyen de préparer nombre d'acétals, et il est évident qu'on pourrait en obtenir une multitude d'autres. Les exemples que j'ai choisis me semblent assez variés pour légitimer cette extension possible. Les composés nouveaux décrits sont : le formal de la pinacone; l'acétal de la pinacone, le mono et le diacétal de l'érythrite; le chloracétal éthylbutylique, les chloracétals du glycol, de la pinacone, de la glycérine, de l'érythrite, de la mannite, enfin la combinaison du chloracétal avec le β-naphtol.

# RECHERCHES SUR LES OXYDES, LES SULFURES ET LES IODURES DE MOLYBDÈNE;

PAR M. MARCEL GUICHARD.

Le molybdène, longtemps ignoré parce que son minerai, la molybdénite, se dissimulait sous les apparences du graphite, fut découvert par Scheele en 1778, isolé par Hjelm, puis étudié par Berzélius.

Bientôt, plusieurs particularités attirèrent l'attention sur ce métal : le grand nombre des combinaisons qu'il forme avec les différents éléments, la variété des colorations que présentent ses sels; la complexité des combinaisons que donne son principal oxyde, l'acide molybdique, avec les bases, molybdates, phosphomolybdates, fluomolybdates, etc. De nombreux Mémoires furent publiés sur le molybdène, signés des plus grands noms, Berzélius, Berlin, Blomstrand, Debray, Delafontaine.

Il est cependant à noter que le plus grand nombre des recherches précédentes ont porté sur les composés les plus

complexes, alors que le métal lui-même et ses combinaisons binaires présentaient encore bien des points obscurs.

Les travaux de M. Moissan ont ramené l'activité des chimistes vers les éléments et leurs dérivés immédiats. Les découvertes brillantes qu'il a publiées depuis quelques années ont montré combien était féconde cette méthode de travail.

Nous efforçant de suivre cet exemple, usant de toutes les ressources qu'il a bien voulu mettre à notre disposition en nous accueillant avec la plus grande bienveillance dans son laboratoire, guidé et encouragé par ses conseils, nous avons réussi à accroître nos connaissances sur le molybdène du petit nombre de faits nouveaux que renferme ce mémoire.

Nous adressons à notre maître, M. Henri Moissan, l'hommage de notre profonde gratitude.

Ce travail est divisé en trois Parties :

1° Oxydes de molybdène;
2° Sulfures de molybdène;
3° Iodures de molybdène.

---

## PREMIÈRE PARTIE.

### OXYDES DE MOLYBDÈNE.

*Généralités*. — Peu de métaux ont un plus grand nombre d'oxydes que le molybdène. Le molybdène possède en effet *quatre oxydes hydratés* susceptibles de donner des sels; deux d'entre eux sont acides, deux autres basiques; d'autre part, la combinaison de deux de ces oxydes donne naissance au molybdate de molybdène soluble ou oxyde bleu.

La composition de l'acide permolybdique, de l'acide *molybdique, du bioxyde* de molybdène, et du sesquioxyde,

*à l'état hydraté,* est bien définie. Au contraire, celle de l'oxyde bleu demandait à être vérifiée.

Pour les *oxydes anhydres,* l'incertitude est bien plus grande. Ceux-ci peuvent être obtenus, soit par voie sèche, soit par déshydratation de leurs hydrates. Deux oxydes anhydres sont bien connus : le trioxyde ou anhydride molybdique, et le bioxyde; mais entre ces deux composés viennent se placer plusieurs oxydes salins, combinaisons de bioxyde et de trioxyde, dont l'identité ne nous paraît pas suffisamment établie.

En ce qui concerne la déshydratation des oxydes hydratés, nos connaissances sont incomplètes : on sait que l'acide permolybdique perd de l'oxygène en même temps que de l'eau; mais pour les autres : oxyde bleu, sesquioxyde, on a admis, sans vérification suffisante, qu'ils se déshydrataient sans s'altérer; nous aurons à examiner ce point.

Nous donnons ici un Tableau d'ensemble des oxydes de molybdène tel qu'il résulte des derniers mémoires publiés sur ce sujet.

*Oxydes hydratés.*

| | |
|---|---|
| Acide permolybdique....... | $Mo^2O^7, 5H^2O$ (Péchard) |
| Acide molybdique.......... | $MoO^3, nH^2O$ |
| Oxyde bleu................ | $MoO^2, 4MoO^3, xH^2O$ (Berzélius)<br>$MoO^2, 2MoO^3, xH^2O$ (Muthmann)<br>$MoO^2MoO^3, 3H^2O$ (Rammelsberg) |
| Bioxyde.................... | $MoO^2\ 2H^2O$ (Bucholz) |
| Sesquioxyde............... | $Mo^2O^3\ 3H^2O$ (Berzélius-Blomstrand) |

*Oxydes anhydres.*

| | |
|---|---|
| Anhydride molybdique ou trioxyde. | $MoO^3$ (Scheele) |
| Oxyde formé par action du trioxyde sur le molybdate d'ammoniaque. | $MoO^2, 2MoO^3$ (Berlin)<br>$3MoO^2, 2MoO^3$ (Muthmann) |
| Oxyde formé par électrolyse du trioxyde fondu.................. | $MoO^2, 2MoO^3$ (Buff) |
| Oxyde formé par déshydratation de l'oxyde bleu.................... | $MoO^2\ MoO^3$ (Rammelsberg) |
| Bioxyde anhydre................ | $MoO^2$ (Bucholz) |
| Sesquioxyde anhydre............ | $Mo^2O^3$ (Blomstrand) (Svanberg et Struve) |

Espérant qu'il était possible de préciser, de simplifier la chimie des oxydes de molybdène, nous avons examiné toutes les méthodes de préparation des oxydes sur lesquels il pouvait y avoir quelque doute.

Nos recherches ont donc porté sur :

1° La réduction du trioxyde dans l'hydrogène et l'oxydation du métal par la vapeur d'eau ;

2° L'action du trioxyde sur le molybdate d'ammoniaque;

3° L'électrolyse du trioxyde fondu;

4° L'oxyde bleu;

5° La déshydratation du sesquioxyde hydraté.

---

## CHAPITRE I.

### RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE PAR L'HYDROGÈNE.

L'action de l'hydrogène sur l'anhydride molybdique a été étudiée par différents auteurs.

En 1848, Svanberg et Struve (1) établissent que l'on obtient le bioxyde $MoO^2$ en chauffant l'anhydride molybdique $MoO^3$ dans un courant d'hydrogène à l'aide d'une lampe à alcool. En opérant à la plus haute température que peut produire une lampe à double courant d'air, ils obtiennent le sesquioxyde gris $Mo^2O^3$, mais pas de métal.

En 1866, Rammelsberg (2) arrive, dans les mêmes conditions, au bioxyde $MoO^2$, mais jamais au sesquioxyde : « C'est par hasard, dit-il, que Svanberg et Struve ont trouvé que l'anhydride molybdique longtemps réduit dans l'hydrogène perd la moitié de son oxygène, et le résidu gris n'était pas homogène. » Rammelsberg ajoute, sans donner de résultats d'analyse, que le premier terme de la réduction de l'oxyde $MoO^3$ par l'hydrogène est un molybdate molybdique de formule $MoO^2MoO^3$ ou $Mo^2O^5$.

---

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLIV, p. 257; 1848.

(2) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCVII, p. 174; 1866.

En 1885, Muthmann (1) constate que la réduction au rouge donne successivement l'oxyde $Mo^5O^{12}$ violet, après un quart d'heure, puis l'oxyde $MoO^2$ brun, enfin le métal. En 1892, MM. Sabatier et Senderens (2), dans le but d'étudier l'action de l'oxyde azotique sur le sesquioxyde de molybdène, préparent celui-ci par réduction au rouge sombre de l'anhydride molybdique par l'hydrogène.

En présence de ces contradictions, et dans le but de déterminer quels sont, parmi les oxydes $Mo^2O^5$, $Mo^5O^{12}$, $MoO^2$, $Mo^2O^3$, ceux que l'on obtient par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde $MoO^3$, nous avons repris méthodiquement cette étude.

M. Moissan (3), dans ses recherches sur les oxydes de la famille du fer, a montré que dans la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène sec, trois facteurs importants interviennent : la vitesse du courant gazeux, la température et le temps.

En général, un oxyde supérieur, avant d'arriver au dernier terme de la réduction qui peut être le métal, se transforme successivement en plusieurs oxydes intermédiaires. Il y a pour chaque oxyde une température limite au-dessous de laquelle il n'est pas réduit. Au-dessus de cette température, la réduction s'effectue d'abord lentement et sa rapidité augmente si l'on élève la température. Elle s'arrête à un oxyde inférieur qui lui-même n'est réduit qu'à une température plus élevée. De sorte qu'il est généralement possible d'obtenir les différents oxydes anhydres compris entre le degré le plus élevé d'oxygénation et le métal, en opérant successivement à des températures différentes, mais chacune de ces températures restant constante pendant la durée d'une expérience.

C'est ainsi que M. Moissan, en réduisant méthodique-

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 108; 1887.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. VII, p. 503; 1892.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXI, p. 149; 1880.

ment le sesquioxyde de fer, a obtenu successivement l'oxyde magnétique, puis le protoxyde, enfin le métal ([1]).

De même, le bioxyde de manganèse a donné d'abord l'oxyde $Mn^2O^3$, puis l'oxyde $Mn^3O^4$, enfin le protoxyde.

Pour étudier la réduction de l'anhydride molybdique, nous avons employé le dispositif suivant :

L'hydrogène, lavé à l'acide chromique, séché sur la potasse, parcourait un tube de cuivre rempli de tournure de cuivre et porté au rouge sur une longueur de $0^m,70$; il était de nouveau séché sur la potasse, puis passait dans un petit tube en U renfermant l'oxyde à réduire.

Le tube en U était lui-même placé dans un bain d'étain maintenu en fusion par un fourneau à gaz. En réglant convenablement l'arrivée du gaz, on pouvait maintenir la température constante pendant plusieurs heures, température vérifiée à chaque instant à l'aide d'une pince thermoélectrique dont la soudure était placée dans un tube à essai au voisinage du tube en U.

Pour d'autres expériences, en particulier pour celles qui exigent une température supérieure à 500°, l'hydrogène purifié traversait un tube de verre posé sur une couche épaisse d'amiante, dans une gouttière de fer; le tout pouvant être chauffé sur une grille à analyse. Une nacelle contenant l'oxyde à réduire était introduite dans le tube, et la température vérifiée à chaque instant à l'aide d'une pince thermoélectrique dont la soudure était placée au contact même de la nacelle.

Ces dispositifs nous permettaient de maintenir un certain poids d'anhydride molybdique à une température connue constante pendant longtemps.

Voici maintenant les résultats que nous avons obtenus :

Lorsqu'on porte l'anhydride molybdique dans un courant d'hydrogène à des températures lentement croissantes

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXI, p. 149; 1880.

et qu'on observe ses changements d'aspect successifs, on remarque qu'il prend d'abord une teinte jaune, mais cette coloration disparaît par refroidissement; il devient ensuite gris légèrement bleuté, et ce gris se fonce de plus en plus et passe peu à peu au brun violacé. Enfin, lorsqu'on arrive au rouge, il est entièrement gris métallique.

Nous avons effectué une série de réductions à températures constantes sur des poids d'oxyde variant de $0^{gr},200$ à $0^{gr},500$. Avec ces faibles quantités, et étant donnée la vitesse du courant, l'oxyde se trouvait toujours en présence d'un excès d'hydrogène sec.

Dans un premier essai, l'anhydride molybdique a perdu, après une heure trente minutes à 300°, 0,08 pour 100 de son poids, en devenant gris bleu très clair; dans un autre essai, après deux heures quinze minutes à 350°, il a perdu 0,1 pour 100 de son poids en devenant également gris bleu clair.

Ce premier changement de teinte de l'anhydride molybdique correspond à des variations de poids presque insensibles, il accuse néanmoins le commencement de la réduction et, si l'on fait des essais à des températures un peu plus élevées, la couleur grise devient plus foncée, et les pertes de poids un peu plus sensibles : ainsi, à 400°, en une heure, nous avons mesuré une perte de poids de $0^{gr},62$ pour 100. Après vingt heures à cette même température, l'oxyde perd encore de l'oxygène.

Il faut atteindre 470° environ pour que la réduction soit assez rapide. A cette température, en même temps que la couleur passe du gris clair au brun violacé, on observe, d'heure en heure, une perte à peu près régulière en oxygène, puis, après sept heures, le poids devient subitement constant; la perte de poids est alors de 11 pour 100. La transformation de $MoO^3$ en $MoO^2$ exige 11,1 pour 100.

Ainsi, la réduction de l'oxyde $MoO^3$ par l'hydrogène au-dessous de 470° est continue, elle conduit directement à

l'oxyde $MoO^2$ sans s'arrêter à des oxydes tels que $MoO^2$, $MoO^3$ ou $Mo^2O^5$; $3MoO^2\ 2MoO^3$ ou $Mo^5O^{12}$; ces oxydes ne se forment pas dans cette réduction, et tout oxyde ayant perdu au-dessous de 470° moins de 11 pour 100 de son poids est un mélange de $MoO^2$ et $MoO^3$. Ce mélange est toujours facilement dédoublable par l'ammoniaque diluée froide qui dissout l'oxyde $MoO^3$ et laisse l'oxyde $MoO^2$ brun.

En faisant d'autres essais au-dessus de 470° nous avons pu établir que le bioxyde $MoO^2$ est directement transformé en métal, sans jamais donner d'autre oxyde défini tel que $Mo^2O^3$. Le bioxyde commence à perdre de l'oxygène au voisinage de 500°; mais la réduction, à cette température, est extrêmement lente. En trois heures trente minutes nous n'avons pu constater qu'une perte de poids de 0,16 pour 100. A 550°, la réduction est très nette. En une heure, l'oxyde brun $MoO^2$ est devenu gris métallique par places, avec une perte de poids de 2,4 pour 100.

Au-dessus de 550°, c'est-à-dire près du rouge naissant, l'oxyde prend plus rapidement l'aspect gris métallique. En trois heures quarante-cinq minutes, on a atteint une perte de poids de 18,8 pour 100; la transformation de $MoO^2$ en $Mo^2O^3$ exige seulement 6,2 pour 100.

Enfin, en opérant vers 600°, la réduction étant un peu plus rapide, en quelques heures on arrive au métal.

Ainsi, dans une expérience, en trois heures trente minutes, $0^{gr},2943$ d'oxyde $MoO^3$ ont donné $0^{gr},1965$ de métal, et ce poids n'a plus varié en une heure; dans une autre, $0^{gr},2572$ d'oxyde $MoO^3$ ont donné $0^{gr},1709$. Les pertes de poids correspondantes sont 33,23 et 33,55 pour 100. En prenant 96 pour poids atomique du molybdène, la transformation de $MoO^3$ en $MoO^2$ exige 33,3. La réduction était donc bien complète. On n'arrive à ce résultat qu'en prenant les précautions que nous avons indiquées pour purifier l'hydrogène employé.

Vers 600°, la réduction de $MoO^3$ en $MoO^2$ donne, par conséquent, non pas le sesquioxyde $Mo^2O^3$ mais le métal, et l'oxyde incomplètement réduit à cette température n'est qu'un mélange de $MoO^2$ et de Mo.

Debray (¹) pensait qu'il était nécessaire d'élever la température jusqu'au point de ramollissement de la porcelaine pour obtenir du molybdène réduit bien exempt d'oxygène ; les nombres que nous avons donnés montrent que le même résultat est atteint à plus basse température, en prolongeant assez l'expérience.

Liechti et Kempe (²) pour éviter de porter la température jusqu'au rouge vif, purifiaient le molybdène incomplètement réduit en le chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique qui, d'après eux, transforme tous les oxydes inférieurs en $MoO^3, 2HCl$, composé très volatil découvert par Debray (³).

Van den Berghe (⁴) a montré en 1896 que le gaz chlorhydrique ne peut pas servir à purifier le métal ; nous avons fait sur ce sujet l'expérience suivante : Après avoir chauffé du bioxyde dans un courant de gaz chlorhydrique, nous l'avons pesé, puis de nouveau chauffé dans ce même gaz bien privé d'air ; le poids de l'oxyde n'a pas varié en une demi-heure, et il ne s'est produit aucun sublimé ; l'expérience a été répétée plusieurs fois et a donné le même résultat. Le bioxyde n'est donc pas volatilisé dans ces conditions ; ce résultat était à prévoir, car il n'est pas possible de transformer le composé $MoO^2$ en composé $MoO^3, 2HCl$ par l'action du gaz HCl bien privé d'air ; l'anhydride molybdique est donc seul volatil dans le gaz chlorhydrique.

---

(¹) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1100 ; 1868.

(²) *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. VI, p. 991 ; 1873.

(³) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1100 ; 1868.

(⁴) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3ᵉ série, t. XXX, p. 127 ; 1896.

Nous avons montré que c'est du bioxyde et non de l'anhydride molybdique qu'on trouve dans le métal incomplètement réduit; le procédé de purification par le gaz chlorhydrique est à rejeter et le seul moyen de préparer du molybdène réduit pur consiste à chauffer l'anhydride pur dans l'hydrogène pur et sec, jusqu'à ce qu'il ait perdu 33,3 pour 100 de son poids.

Dans certaines méthodes analytiques on pèse quelquefois le molybdène sous forme de bioxyde, obtenu par réduction dans l'hydrogène du trioxyde.

D'après ce que nous avons dit, cette réduction à l'état de bioxyde doit être faite pour donner des résultats exacts à une température inférieure à 500°. Au-dessus de cette température, on pourrait avoir un peu de métal mélangé au bioxyde.

*En résumé :* Nous avons pu établir, par des expériences faites à températures constantes, que dans l'hydrogène, entre 300° et 470°, la réduction de l'anhydride molybdique conduit à l'oxyde $MoO^2$ sans passer par les oxydes $Mo^2O^5$, $Mo^5O^{12}$. Nous avons constaté, d'autre part, que, au-dessus de 500°, la réduction se poursuit jusqu'au métal sans donner de sesquioxyde $Mo^2O^3$. La réduction faite sur de petites quantités peut être complète à 600° en quelques heures.

Dans tous les cas bien étudiés jusqu'ici, les différents oxydes *anhydres* d'un métal exigent, pour se réduire, dans l'hydrogène, des températures d'autant plus élevées qu'ils sont moins oxygénés; et il y a même le plus souvent une différence très notable entre les températures minima de réduction de chaque oxyde.

On doit donc obtenir, en exécutant, comme nous l'avons fait, une série de réductions à température constante, *successivement tous les oxydes anhydres du molybdène.*

D'après nos expériences, *le nombre des oxydes anhydres du molybdène se réduirait donc à deux :* le trioxyde $MoO^3$, le bioxyde $MoO^2$; *les autres oxydes anhydres*

*décrits :* $Mo^3O^8$, $Mo^2O^5$, $Mo^5O^{12}$, $Mo^2O^3$ *ne seraient pas des composés définis.* On verra dans la suite de ce travail que cette conclusion s'est entièrement vérifiée.

ACTION DE LA VAPEUR D'EAU ET DE MÉLANGES D'HYDROGÈNE ET DE VAPEUR D'EAU SUR LE MOLYBDÈNE ET SES OXYDES.

Dans un Mémoire sur l'*Action exercée par un mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes* ([1]), après avoir montré qu'il était facile de préparer le protoxyde de fer anhydre par l'action de mélanges convenables d'hydrogène et de vapeur d'eau sur le sesquioxyde de fer, Debray ajoute :

« On peut se demander s'il y a quelque intérêt à essayer l'action de mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau sur les acides du molybdène et du tungstène, ces métaux, comme on le sait, ne décomposant pas l'eau, même à une température élevée. Au premier abord, une telle expérience semble inutile, puisque l'eau n'a aucune action sur le métal ; l'hydrogène agira comme s'il était seul et devra toujours ramener à une température plus ou moins élevée l'oxyde de ces métaux à l'état métallique. Mais le raisonnement suppose implicitement que tous les oxydes des métaux qui ne peuvent décomposer l'eau sont inaptes à opérer cette décomposition. Cette supposition qui n'a été vérifiée par aucune expérience est, en effet, erronée. Les oxydes rouges de tungstène et de molybdène peuvent décomposer l'eau à la température rouge, et se transforment en acide tungstique et molybdique.... L'emploi de ces mélanges en proportion convenable pourra toujours permettre d'obtenir tel oxyde que l'on voudra pourvu que dans les conditions de température où peut agir le mélange cet oxyde soit stable. Je continue ces recherches que j'aurai l'honneur de soumettre dans leur ensemble à l'Académie lorsqu'elles seront terminées. »

---

([1]) *Comptes rendus*, t. XLV, p. 1018; 1857.

Debray n'ayant pas terminé ces recherches sur l'action d'un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène sur les oxydes métalliques, nous les avons reprises en ce qui concerne le molybdène.

Nous avons montré, dans la première partie de ce chapitre, que l'anhydride molybdique, au-dessous de 470°, se transforme dans l'hydrogène *sec* en bioxyde brun $MoO^2$ et que, vers 600°, la réduction totale se produisant, on arrive au métal.

Il y avait lieu de rechercher si inversement, en oxydant progressivement le molybdène métallique par la vapeur d'eau ou par des mélanges convenables d'hydrogène et de vapeur d'eau, on pouvait donner naissance à des oxydes autres que les oxydes $MoO^3$ et $MoO^2$.

Du molybdène de réduction, gris, porté à des températures croissantes dans un courant de vapeur d'eau, reste inaltéré jusque vers 700°. A cette température, il devient peu à peu brun en se transformant en bioxyde. Il est difficile d'arriver à la transformation totale, parce que les premières portions de bioxyde formées protègent le métal contre l'action de la vapeur d'eau et la composition de l'oxyde obtenu est variable; l'aspect de l'oxyde formé montre nettement qu'il est constitué par du bioxyde renfermant un peu de métal non oxydé. L'action est la même vers 800°. Regnault (1) a montré que, à température beaucoup plus élevée, dans un four à réverbère, le molybdène était transformé en trioxyde volatil $MoO^3$.

Ainsi, l'oxydation du molybdène par la vapeur d'eau à différentes températures donne d'abord du bioxyde, puis du trioxyde; on n'observe la formation d'aucun autre oxyde anhydre (2).

La température à laquelle la vapeur d'eau commence à

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2e série, t. LXII, p. 337; 1836.

(2) Dans son expérience, Regnault a trouvé à la place où était le métal un oxyde bleu intense. Cet oxyde bleu prend naissance pendant le refroidissement par réduction de l'anhydride molybdique par le

agir sur le molybdène métallique (700°) est supérieure à la température à laquelle l'hydrogène réduit totalement les oxydes du molybdène (600°); il en résulte que lorsque l'on fait agir l'hydrogène *au-dessous de* 700°, sur les oxydes $MoO^3$ ou $MoO^2$, la réduction ne peut en aucun cas être limitée par la présence de la vapeur d'eau formée, puisque celle-ci n'agit pas à cette température; et l'on peut obtenir la réduction totale des oxydes du molybdène même dans l'hydrogène humide, la vapeur d'eau se comportant ici comme un gaz inerte.

Au-dessus de 700° les deux actions inverses de l'hydrogène sur le bioxyde pour donner de l'eau et du métal, et de l'eau sur le métal qui redonne du bioxyde et de l'hydrogène, sont possibles.

Dans un cas analogue, l'action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer, H. Sainte-Claire Deville [1] a montré que, lorsque l'on porte à une température déterminée un mélange de sesquioxyde de fer et de fer dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, il y a réaction, dans un sens tel que pour une tension déterminée de la vapeur d'eau, l'hydrogène prenne une tension fixe.

Si donc, à une température *supérieure à* 700°, on met en présence du molybdène, du bioxyde de molybdène, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, en quantité limitée, le sens de la réaction, oxydation ou réduction sera déterminé par les deux tensions de la vapeur d'eau et de l'hydrogène, et la réaction s'arrêtera lorsque ces tensions seront telles qu'il y aura équilibre entre les deux actions inverses.

Mais si l'on fait agir, non plus une quantité limitée d'hydrogène et de vapeur d'eau, mais un *courant* gazeux dans lequel l'hydrogène et la vapeur d'eau ont des tensions

---

métal qui reste, en présence de l'eau. Nous avons souvent observé la formation d'oxyde bleu dans de semblables conditions. A haute température, l'oxyde bleu ne peut exister; nous le montrerons plus loin (Chap. IV).

(1) *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1105 et 1201, et t. LXXI, p. 30.

invariables, *si ces tensions ne correspondent pas à l'équilibre*, pour la température de l'expérience, entre les deux actions inverses, il y a réaction dans un sens déterminé; mais cette réaction ne peut plus être limitée, puisque les tensions de l'hydrogène et de la vapeur d'eau sont maintenues constantes dans le courant; il y aura donc ici soit *oxydation complète* jusqu'au bioxyde, soit *réduction complète* jusqu'au métal.

Nous avons vérifié cette conclusion pour une température voisine de 800°. Le dispositif employé était analogue à celui employé par Debray.

L'hydrogène passe dans un laveur Maquenne renfermant de l'eau maintenue à une température connue par un bain d'huile. Le courant est assez lent pour que l'hydrogène se sature d'eau à cette température. Le gaz passe ensuite dans un tube de porcelaine chauffé sur une grille à gaz. Dans ce tube se trouve l'oxyde ou le métal; le gaz sort du tube à la pression atmosphérique.

Toutes les parties de l'appareil sont maintenues assez chaudes pour éviter toute condensation d'eau. La tension de la vapeur d'eau dans le mélange est connue : c'est la tension maximum de l'eau à la température du bain d'huile; la tension de l'hydrogène est la différence entre la pression atmosphérique et la tension de la vapeur d'eau.

Dans chaque expérience, on partait d'un poids connu d'anhydride molybdique pur et sec ($0^{gr},200$ environ). Cet anhydride molybdique placé dans une nacelle était d'abord réduit soit à l'état de bioxyde, soit à l'état de métal, puis soumis à l'action de mélanges d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Les poids successifs que prenait le contenu de la nacelle, rapportés à 100 d'anhydride molybdique, indiquaient sa composition par comparaison avec les nombres calculés :

| | |
|---|---|
| Molybdène pour 100 d'anhydride molybdique.... | 66,66 |
| Bioxyde » » .... | 88,89 |

Vers 800°, on peut obtenir du molybdène métallique par réduction totale de ses oxydes au moyen d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau de pression totale égale à la pression atmosphérique, toutes les fois que la tension de la vapeur d'eau dans le mélange est inférieure à $350^{mm}$.

---

## CHAPITRE II.

### ACTION DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE SUR LE MOLYBDATE D'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on chauffe quelques minutes, au chalumeau, dans un creuset de platine couvert, un mélange bien pulvérisé d'une partie de molybdate d'ammoniaque et deux parties d'anhydride molybdique pur, jusqu'à fusion de la masse, on obtient un culot brun violet avec irisations rouge violet et jaune cuivre; la surface du culot est recouverte, lorsque la chauffe n'a pas été trop prolongée, d'une couche gris métallique et de paillettes d'anhydride molybdique sublimé. Sur le couvercle se trouve également un léger sublimé.

L'expérience, reproduite un grand nombre de fois, conduit toujours au même résultat.

Berlin [1] pensait qu'il se produisait ainsi un molybdate d'oxyde molybdique; pour le débarrasser de l'excès d'anhydride molybdique qui l'entoure, il le traitait par l'ammoniaque; il fut ainsi conduit à la composition $Mo^3O^8$.

Uhrlaub [2] ayant montré que cet oxyde renferme de l'azote, Muthmann [3] fit suivre le traitement par l'ammoniaque d'une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique pour détruire la combinaison azotée. Il

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XLIX, p. 444; 1850.
(2) *Poggend. Ann.*, t. CI, p. 605; 1857.
(3) *Liebig's Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 117; 1887.

arriva ainsi à un oxyde de composition $Mo^5O^{12}$ inattaquable par les solutions alcalines et les acides sulfurique étendu et chlorhydrique.

Lorsque nous avons cherché, suivant cette méthode, à dissoudre l'anhydride molybdique en excès dans l'ammoniaque, nous avons constaté que ce traitement est très long. Dans une expérience, le corps résultant de l'action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque, lavé plusieurs fois à l'ammoniaque par décantation, puis séché à 110°, renfermait 72,59 pour 100 de métal. Après plusieurs jours de traitement par l'ammoniaque par décantations, il renfermait 74,39 de molybdène et n'était pas encore complètement débarrassé d'anhydride molybdique libre. Ces nombres montrent que cette expérience doit conduire au bioxyde (calculé Mo pour 100 : 75,0) mais il est fort difficile d'arriver à une purification complète au moyen de l'ammoniaque. Ceci tient à ce que l'anhydride molybdique, qui se dissout très rapidement dans l'ammoniaque lorsqu'il a été seulement porté au rouge sombre, est très long à dissoudre lorsqu'il a été fondu ou sublimé. Une solution de soude, au contraire, dissout l'anhydride molybdique calciné, fondu ou sublimé, avec une grande rapidité.

Nous nous sommes alors arrêté au traitement suivant : l'oxyde à purifier est traité alternativement à chaud par une solution de soude à 10 pour 100 et par l'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique cesse de se colorer en rouge et que la soude saturée d'acide acétique ne précipite plus par l'acétate de plomb.

L'oxyde obtenu, séché à 110°, est brun violet, cristallin; les irisations qu'il présentait au début de la purification ont disparu; elles étaient dues à une mince couche d'anhydride molybdique fondu, entourant chaque parti-

cule d'oxyde. Au microscope, il se montre formé de petits cristaux à nombreuses facettes brillantes. Il ne renferme pas d'azote. L'analyse donne :

| | | | Calculé pour $MoO^2$. |
|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100... | 74,90 | 75,01 | 75,0 |

Cet oxyde est donc du bioxyde pur cristallisé.

Le bioxyde préparé par la méthode de Bucholz, en chauffant le molybdate d'ammoniaque seul et soumis au même traitement que le précédent, a la même forme, la même couleur et la même composition.

Son analyse a donné :

Molybdène pour 100.............. 75,05

*En résumé,* l'oxyde produit par la calcination d'un mélange de molybdate d'ammoniaque et d'anhydride molybdique est du *bioxyde de molybdène cristallisé* identique à celui qui se produit dans la calcination du molybdate d'ammoniaque seul.

Les oxydes $MoO^2, 2MoO^3$ ou $Mo^3O^8$ et $3MoO^2, 2MoO^3$ ou $M^5O^{12}$ ne peuvent pas être obtenus par cette méthode.

---

## CHAPITRE III.

### ÉLECTROLYSE DE L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE FONDU.

Buff [1], en 1859, électrolysa l'anhydride molybdique fondu dans un tube en U avec des électrodes de platine. L'oxyde inférieur produit, lavé à l'ammoniaque, analysé par Wöhler, présenta la composition $MoO^2$, $2MoO^3$ ou $Mo^3O^8$.

---

[1] *Lieb. Ann.*, t. CX, p. 275; 1859.

Suivant Muthmann, le corps ne se forme pas par électrolyse de l'oxyde $MoO^3$ pur et celui de Buff devait renfermer de l'azote.

Nous avons repris l'électrolyse de l'anhydride molybdique de la façon suivante :

L'oxyde $MoO^3$ pur est fondu dans un creuset de porcelaine couvert d'une plaque de carton d'amiante; deux électrodes de graphite de $8^{mm}$ de diamètre traversent ce couvercle et font passer dans le bain fondu le courant produit par 5 éléments Bunsen. L'électrolyse est prolongée trente minutes avec une intensité de 10 ampères. La différence de potentiel aux électrodes est de 3 volts environ.

Le creuset, après refroidissement, renferme, sous une couche d'oxyde $MoO^3$ sublimé, un culot brillant gris et brun avec irisations. Les électrodes ne présentent pas trace d'altération ([1]).

Pour éviter l'abondante sublimation qui se produit dans l'expérience précédente, il est préférable de constituer le bain par un molybdate de potassium qui conduit au même oxyde que l'anhydride molybdique seul. Le bain qui convient le mieux s'obtient par fusion de $15^{gr}$ d'oxyde $MoO^3$ pur avec $20^{gr}$ de carbonate de potassium; le molybdate formé correspond à peu près au quintimolybdate $5MoO^3, K^2O$ et émet peu de vapeur d'oxyde $MoO^3$ lorsqu'il est fondu, au rouge.

Dans ces conditions, nous avons pu prolonger l'électrolyse une heure trente avec un courant de $3^{amp},5$. Le rendement est toujours faible parce que, ainsi que l'a observé Buff, l'oxyde formé étant bon conducteur de l'électricité, il arrive un instant où le courant passe sans

---

([1]) Une expérience faite avec des électrodes de platine a donné le même résultat.

produire d'électrolyse sensible. Le dégagement d'oxygène à l'électrode positive devient alors à peu près nul.

L'oxyde inférieur formé, mélangé d'un grand excès d'oxyde $MoO^3$ ou de molybdate de potasse fondu, est traité par la soude à 10 pour 100, jusqu'à ce qu'il ne lui cède plus rien, puis lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau, enfin séché à 110°. Il reste alors un corps brun violet brillant, formé de cristaux agglomérés en grand nombre.

L'analyse donne :

| | Électrolyse | | |
| --- | --- | --- | --- |
| | de l'oxyde $MoO^3$ fondu. | du molybdate de potassium. | Calculé pour $MoO^2$. |
| Molybdène pour 100... | 74,95 | 74,83 | 75,0 |

Cet oxyde est donc du bioxyde pur et cristallisé ([1]).

Les *analyses* des différents échantillons de bioxyde que nous avons obtenus ont été faites par deux méthodes différentes :

1° Par oxydation de l'oxyde au moyen de l'acide azotique étendu, puis dessiccation et calcination au-dessous du rouge naissant du trioxyde formé;

2° Par oxydation du bioxyde par l'acide azotique étendu, puis saturation de l'acide molybdique formé par

---

([1]) Dans le but de préparer du molybdène métallique par électrolyse, nous avons fait l'électrolyse d'un molybdate de lithium, de composition $4MoO^3Li^2O$ environ. Les électrodes de graphite étant attaquées, on a employé des électrodes de fer qui le sont très peu. L'expérience a donné du bioxyde cristallisé, en petites aiguilles et renfermant un peu de fer.

D'autres électrolytes ont été essayés; en particulier, un chlorure double obtenu en fondant ensemble du trichlorure de molybdène et du chlorure de potassium; malheureusement, ce trichlorure préparé par l'ébullition dans l'hydrogène du pentachlorure, corps très altérable, a toujours renfermé de l'oxychlorure, et le métal obtenu par électrolyse dans un courant de gaz inerte, avec de mauvais rendements, renfermait toujours du bioxyde. Nous n'avons pas dépassé la teneur de 97 pour 100 de métal, et ce métal ne paraissait pas cristallisé.

l'ammoniaque; on acidule ensuite la liqueur par l'acide acétique et l'on précipite par l'acétate de plomb. Le molybdate de plomb séché et modérément calciné est pesé. Ces deux méthodes sont exactes.

*En résumé*, l'électrolyse de l'anhydride molybdique fondu et des molybdates de potassium ou de lithium donne du *bioxyde cristallisé*, non l'oxyde $Mo^3O^8$.

---

## CHAPITRE IV.

### MOLYBDATE DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE OU OXYDE BLEU.

L'oxyde bleu de molybdène est certainement, de tous les oxydes de ce métal, celui dont l'étude présente le plus de difficulté.

Malgré le grand nombre des mémoires qui ont été publiés sur ce composé, sa composition est encore incertaine et l'on ne connaît avec précision ni les conditions dans lesquelles il se forme, ni ses propriétés. Sa solubilité considérable dans l'eau, son altérabilité au contact de l'air, l'imperfection des méthodes d'analyse employées, telles sont les causes qui ont retardé les progrès faits dans la connaissance du molybdate d'oxyde de molybdène.

*Historique.* — Bucholz, le premier, signale la formation d'une liqueur bleue, en triturant quatre parties d'acide molybdique avec deux de molybdène métallique ou trois d'oxyde et faisant bouillir le liquide avec de l'eau. La liqueur bleue étant acide au tournesol et paraissant se combiner avec les alcalis, il lui donna le nom d'*acide molybdeux*. La solution bleue, évaporée au contact de molybdène métallique, devenait sirupeuse, puis laissait une masse extractiforme bleu foncé.

C'est à Berzélius (¹) qu'on doit la première préparation

(¹) *Poggend. Ann.*, t. VI, p. 380; 1826.

de ce composé par précipitation. Il le produisit par double décomposition entre le bimolybdate d'ammoniaque et le chlorure de molybdène. Le précipité couleur indigo fut lavé avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque qui le dissout très peu, puis avec de l'eau pure; il obtint un oxyde renfermant encore du sel ammoniac : le lavage ne peut pas être effectué complètement, car l'oxyde, qui est peu soluble dans une solution chargée de chlorhydrate d'ammoniaque, se dissout dès que la quantité de sel diminue.

Berzélius remarqua la nature saline de cet oxyde en le traitant par les alcalis qui le dédoublent en molybdate alcalin et bioxyde de molybdène; et, se basant sur ce fait qu'il l'avait obtenu en partant du bimolybdate d'ammoniaque, il lui donna la formule du bimolybdate d'oxyde de molybdène : $MoO^2, 4MoO^3$. Il vérifia même cette formule en comparant le poids de molybdène précipité sous forme de bioxyde par l'ammoniaque au poids de molybdène resté en solution sous forme de molybdate d'ammoniaque.

Les résultats de ces analyses n'ont pas été publiés.

En 1860, dans un mémoire : *Sur les oxydes inférieurs du molybdène,* Rammelsberg (¹) donne une modification de la préparation de Berzélius. Il précipite le bioxyde de molybdène dissous dans l'acide chlorhydrique par l'acide molybdique également dissous dans l'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé au chlorhydrate d'ammoniaque, puis à l'alcool, enfin séché sur l'acide sulfurique.

Rammelsberg fait remarquer qu'il n'est pas possible de préparer ce corps tout à fait pur.

Enfin, ce mémoire renferme les premières analyses effectuées sur l'oxyde bleu. Le composé hydraté avait la

(¹) *Poggend. Ann.*, t. CXXVII, p. 281; 1866.

composition suivante (¹) :

| | | | Calculé pour $Mo^2O^5, 3H^2O$. |
|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100.. | 57,60 | 56,39 | 58,89 |
| Eau................. | 18,38 | 18,66 | 16,56 |

Le composé chauffé à l'abri de l'air renfermait :

| | | | Calculé pour $Mo^2O^5$. |
|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100.. | 70,57 | 69,24 | 70,58 |

Dans le but de s'en servir comme réactif, en 1874, Maschke (²) prépara une solution d'oxyde bleu par réduction d'un molybdate dissous dans l'acide chlorhydrique au moyen du sucre. Cette solution est très facilement décolorée par les oxydants : chlore, acide azotique, eau oxygénée, permanganate de potassium.

En 1887, Muthmannn (³), pensant qu'il est impossible d'obtenir le corps solide pur, renonça à le préparer sous cet état, et s'adressa à la solution pour déterminer sa composition. Son étude d'une solution obtenue par l'action du métal sur une combinaison d'anhydride molybdique et d'acide sulfurique le conduisit à la composition $MoO^2, 2MoO^3$ :

| | | | | Calculé. |
|---|---|---|---|---|
| Mo pour 100.... | 69,01 | 68,99 | 68,97 | 69,23 |

Sa méthode d'analyse consiste à titrer au permanganate la solution bleue, puis à la titrer de nouveau après réduc-

(¹) Le poids atomique du molybdène employé dans le mémoire de Rammelsberg différait de plusieurs unités de celui qui est adopté aujourd'hui. Nous avons recalculé les résultats d'après le détail des analyses, en prenant Mo = 96.

(²) *Anal. Zeitsch.*, t. XII, p. 384; 1874.

(³) *Liebig's Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 108; 1887.

tion par le zinc qui l'amène à l'état de sel de sesquioxyde. Suivant Muthmann, la solution s'altère lentement à l'air et paraît donner des combinaisons avec les acides.

A mesure que l'on avance dans l'histoire de ce com-composé, les modes de formation deviennent de plus en plus nombreux, mais on semble peu se préoccuper de l'isoler à l'état de pureté et surtout d'établir sa composition réelle par des analyses multipliées.

En 1893, M. Péchard (1), dans ses recherches sur l'acide permolybdique et les permolybdates, observa la production d'oxyde bleu précipité, en réduisant le molybdate d'ammoniaque saturé d'acide chlorhydrique par l'iodure de potassium. D'autre part, en électrolysant une solution peu acide de molybdate, il obtint une coloration bleue.

Reprenant l'électrolyse de l'acide molybdique dissous dans l'acide chlorhydrique, Marchetti (2), en 1898, prépare l'oxyde bleu hydraté. Admettant la formule $MoO^2, 2MoO^3$ de Muthmann, il pense, d'après un dosage de molybdène, sans dosage d'eau, avoir obtenu un hydrate

$$MoO^2, 2MoO^3 5H^2O$$

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| Mo pour 100.......... | 56,73 | 56,91 |

La cryoscopie lui donne un poids moléculaire 481,447; calculé pour $MoO^2, 2MoO^3$ : 416. L'oxyde de Marchetti est suivant lui cristallin, il dit même avoir trouvé *un* cristal sur lequel on pouvait faire des mesures, mesures d'ailleurs incertaines, à cause de l'imperfection des plans. Le mémoire de Marchetti est le dernier travail publié sur le molybdate de bioxyde de molybdène. Si nous voulons ré-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1481; 1892.

(2) *Zeit. anorg. Chem.*, t. XIX, p. 391; 1898.

sumer les résultats obtenus, nous trouvons, dans tous ces mémoires, un grand nombre de réactions de formation, quelques préparations d'un produit presque toujours impur, des analyses insuffisantes et sans concordance, enfin très peu de propriétés. Il y avait donc lieu de reprendre toute l'étude de ce composé intéressant.

*Formations.* — Les réactions de formation indiquées pour l'oxyde bleu sont si nombreuses qu'il est utile de les classer. Nous les passerons rapidement en revue, en y joignant celles que nous avons nous-même observées.

1° ***Réduction de l'anhydride molybdique*** au contact de l'eau, par les métaux : molybdène, zinc, aluminium, fer, plomb, cuivre; le mercure ne produit pas de réduction; l'acide iodhydrique produit également cette réduction.

2° ***Réduction*** d'un molybdate dissous dans un acide, c'est-à-dire de l'***acide molybdique hydraté,*** par le molybdène, le zinc, le sucre de canne ou de betterave, la glucose, le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'électrolyse.

3° ***Oxydation*** du bioxyde hydraté à l'air, oxydation ménagée du bioxyde hydraté ou du molybdène en excès par l'acide azotique dilué. Oxydation à l'air d'un sel de bioxyde de molybdène ou de la solution du pentachlorure dans l'eau.

4° ***Union*** du bioxyde de molybdène ***anhydre*** et de l'***anhydride*** molybdique dans l'eau; cette formation est très lente, les deux oxydes ***hydratés*** donnent au contraire très rapidement le molybdate bleu de molybdène.

5° ***Action de l'acide molybdique sur un sel de molybdène;*** par exemple, en ajoutant à une solution de tétrachlorure de molybdène du molybdate d'ammoniaque qu'on a additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à redissolution du précipité d'acide molybdique tout d'abord formé.

6° *Double décomposition entre un sel de bioxyde et un molybdate ;* la préparation de Berzélius par le tétrachlorure et le bimolybdate d'ammoniaque rentre dans ce mode de formation.

Ces dernières réactions de formation montrent que l'oxyde bleu de molybdène est une combinaison de bioxyde et de trioxyde de molybdène ; dans les réactions de réduction, le bioxyde formé par réduction du trioxyde se combine à l'excès de ce dernier; au contraire, dans les réactions d'oxydation, c'est le bioxyde qui donne naissance à du trioxyde et les deux oxydes s'unissent ensuite. *L'oxyde bleu de molybdène est donc bien un sel : c'est un molybdate.*

L'étude de ses propriétés et, en particulier, les réactions qu'il donne avec les acides et les sels confirmeront de plus en plus cette conclusion.

*Méthodes d'analyse.* — Nous avons dit que l'oxyde bleu a changé plusieurs fois de formule depuis Bucholz : $MoO^2, 4MoO^3$ suivant Berzélius, $MoO^2, MoO^3$ avec Rammelsberg, elle est devenue $MoO^2, 2MoO^3$ avec Muthmann et cette dernière formule a été adoptée par Marchetti. Mais ces différents auteurs n'ont donné ni un assez grand nombre d'analyses effectuées par des moyens divers, ni des préparations assez variées pour imposer l'une ou l'autre de ces compositions, et pensant que la formule la plus simple était la plus probable, on adopta dans l'enseignement la formule $MoO^2, MoO^3$ : c'est celle qu'on trouve généralement indiquée dans les traités de chimie.

Lorsque nous avons entrepris nos recherches, nous pensions n'avoir qu'à vérifier la composition $MoO^2, 2MoO^3$ adoptée dans les mémoires les plus récents; mais nos premières analyses nous éloignant de cette composition, nous avons été conduit à perfectionner notre méthode d'analyse et à varier les procédés de préparation, et malgré les pré-

cautions prises, nous avons trouvé que le molybdate bleu est plus oxygéné que ne l'indique la formule $MoO^2, 2MoO^3$.

Nous décrirons tout d'abord les méthodes d'analyse que nous avons employées.

I. Pour connaître la composition du molybdate de molybdène dans sa solution, Berzélius la décomposait par un alcali qui précipitait du bioxyde hydraté et dissolvait le trioxyde sous forme de molybdate. Cette méthode n'est pas précise parce que, ainsi que nous l'avons constaté, le bioxyde hydraté s'oxyde très vite à l'air en milieu alcalin et se transforme en molybdate de sorte que, pendant les lavages, une partie du bioxyde précipité est entraîné en solution.

Nous avons préféré titrer la solution d'oxyde bleu au permanganate et d'autre part y doser le molybdène sous forme de trioxyde : Un volume connu de la solution est oxydé par l'acide azotique et évaporé à sec ; le résidu d'acide molybdique légèrement calciné donne le molybdène contenu dans la solution. D'autre part, la quantité de permanganate nécessaire pour décolorer la solution bleue mesure l'oxygène qu'il faut lui fournir pour l'amener à l'état d'acide molybdique. Connaissant l'oxygène ajouté pour transformer l'oxyde en acide molybdique, et la quantité totale d'oxygène que renferme cet acide molybdique, on calcule la quantité d'oxygène primitivement fixée sur le métal dans la solution bleue. Le permanganate employé était titré au moyen du fil de clavecin ; les titrages faits en liqueur peu sulfurique.

II. Pour établir la composition de l'oxyde bleu solide, nous avons dosé directement le métal et l'eau : l'oxyde est brûlé à basse température dans un courant d'air sec ; il se transforme en anhydride molybdique qu'on pèse ; l'eau dégagée est recueillie et pesée également. Le dispositif employé est le suivant : Un courant d'air séché sur de l'acide

sulfurique, de la ponce sulfurique et de la ponce phosphorique, traverse un tube de verre de Bohême chauffé par une grille à gaz. La première partie du tube renferme la nacelle contenant l'oxyde à doser, recouverte d'une lame de platine pour éviter les pertes par projection au moment du départ de l'eau. La seconde partie du tube renferme une colonne d'oxyde de cuivre portée au rouge et destinée à brûler l'hydrogène qui pourrait se produire au moment de la déshydratation de l'oxyde. A la suite du tube à combustion se trouvent un tube en U à ponce sulfurique, puis un second tube en U à ponce phosphorique qui retiennent l'eau. Le second tube en U n'éprouve à chaque analyse que des variations de poids inférieures à $0^{gr},001$. Le courant d'air était produit par absorption à la trompe. L'appareil était essayé à blanc avant chaque série de dosage. Enfin, pour diminuer les erreurs relatives de pesée, on prenait un poids d'oxyde supérieur à $1^{gr}$ afin d'avoir un poids d'eau supérieur à $0^{gr},100$; les pesées étaient faites au demi-milligramme.

Le problème de la composition du molybdate bleu était double : il fallait d'abord déterminer la composition de l'oxyde de molybdène supposé anhydre qu'il renferme, c'est-à-dire le rapport de l'oxygène au métal, déduction faite de l'eau d'hydratation ; il fallait, d'autre part, connaître l'eau retenue dans l'hydrate. Dans le calcul des analyses, le poids d'eau était donc tout d'abord retranché du poids d'oxyde analysé, ce qui donnait le poids d'oxyde anhydre contenu dans cet hydrate ; le poids d'anhydride molybdique pesé permettait de déterminer la composition de cet oxyde supposé anhydre. On calculait ensuite le molybdène et l'eau que renferment 100 parties d'hydrate.

*Préparation et composition.* — On peut obtenir le molybdate bleu à l'état *solide*, soit par *évaporation*, soit par *précipitation*. Pour le préparer par *évaporation* de sa

solution, il faut que cette solution ne renferme aucune autre substance fixe. Nous décrirons donc tout d'abord une méthode qui donne directement une solution d'oxyde bleu pur; en second lieu, nous montrerons qu'on peut, par dialyse, éliminer les sels étrangers lorsqu'il s'en trouve mêlés à l'oxyde bleu. Enfin, comme ces préparations par évaporation d'une solution sont longues et entraînent le plus souvent l'oxydation partielle de l'oxyde, nous préciserons les conditions dans lesquelles il faut se placer pour avoir l'oxyde bleu par *précipitation*, en évitant les causes d'altération.

I. Pour obtenir une *solution d'oxyde bleu exempte de substances étrangères*, on fait agir le *molybdène* métallique sur l'*acide molybdique au contact de l'eau*. L'acide molybdique employé est obtenu soit par calcination au rouge à l'air du molybdate d'ammoniaque, soit par oxydation du bioxyde par l'acide azotique. Le métal utilisé est soit le molybdène qui se forme par réduction du molybdate d'ammoniaque dans l'hydrogène, soit la fonte de molybdène préparée par la méthode de M. Moissan [1].

La solution bleue obtenue après plusieurs jours de contact est filtrée pour la séparer de l'acide molybdique non réduit, puis mise de nouveau au contact de molybdène pendant plusieurs jours, afin de réduire la très petite quantité d'acide molybdique qu'elle peut renfermer en solution. L'oxyde qui se trouve dans cette solution bleue renferme :

| | |
|---|---|
| Molybdène pour 100 .................... | 68,5 |
| Oxygène » .................... | 31,4 |

Dans un autre essai, pour éviter le contact de l'air, et arriver ainsi plus sûrement à la limite de la réduction par le molybdène, une solution bleue obtenue antérieurement a été mise au contact de molybdène métallique pulvérulent

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320; 1894.

dans un matras scellé, dans une atmosphère d'acide carbonique. Le matras a été maintenu à 50° pendant quatre heures, puis laissé à la température ordinaire pendant douze heures, et agité souvent. L'analyse de la solution rapidement filtrée donne :

| | |
|---|---|
| Molybdène pour 100 | 68,29 |
| Oxygène » | 31,71 |

II. L'action du *molybdate d'ammoniaque* dissous dans l'acide chlorhydrique sur le *bioxyde* également dissous dans le même acide donne facilement l'oxyde bleu précipité : c'est la préparation de Rammelsberg. Mais ce précipité se trouve dans une solution renfermant du sel ammoniac, et lorsqu'on le lave à l'eau, il se dissoût en même temps que les dernières portions de sel ammoniac; Rammelsberg le lavait à l'alcool, mais ce moyen doit être rejeté : d'abord parce que l'oxyde bleu est assez soluble dans ce dissolvant, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque l'est très peu; ensuite parce que l'oxyde bleu qui a été lavé à l'alcool, puis séché, même à 100°, retient toujours de l'alcool. Nous avons alors pensé à isoler l'oxyde bleu par l'emploi de la *dialyse :* le précipité produit par la méthode de Rammelsberg est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium pour entraîner l'excès des solutions ayant servi à la précipitation, puis placé sur la membrane d'un dialyseur. Extérieurement, on place de l'eau renouvelée fréquemment jusqu'à ce qu'il ne reste plus de sel marin mêlé à la solution bleue qui ne traverse pas la membrane. La solution bleue ainsi obtenue après plusieurs jours de dialyse est évaporée, à froid, dans le vide, sur l'acide sulfurique.

L'analyse de l'oxyde solide donne :

Molybdène pour 100 dans l'oxyde supposé anhydre :

67,86, 67,75.

Une solution bleue faite de la même manière, évaporée dans un courant d'hydrogène, au bain-marie, donne :

Molybdène pour 100 dans l'oxyde supposé anhydre :
67,97, 67,77, 67,97, 67,68.

III. Les préparations qui précèdent sont très longues. Nous sommes parvenu, après un très grand nombre d'essais, à trouver les conditions dans lesquelles il faut se placer pour avoir l'oxyde bleu pur, en quantité notable.

Cette nouvelle préparation est basée sur les deux observations suivantes :

1° Le molybdate bleu, qui est détruit par l'acide chlorhydrique concentré (1), est seulement *insoluble dans un acide suffisamment dilué*. Ainsi, l'acide chlorhydrique pur à 22° B., étendu de 9 parties d'eau environ, n'altère pas l'oxyde bleu, ne le dissout que très peu, et une solution bleue est précipitée entièrement lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique pur, jusqu'à ce qu'elle en renferme environ $\frac{1}{10}$.

2° Lorsque la précipitation de l'oxyde bleu est effectuée dans des liqueurs chaudes, à 50° par exemple, le précipité est très rapidement soluble dans l'eau, lorsque, par les lavages, on entraîne les sels et l'acide dans lesquels il est insoluble. Au contraire, lorsqu'il a été précipité dans des liqueurs *parfaitement froides*, à 15° par exemple, il n'est plus que *très lentement* soluble dans l'eau froide, et peut être lavé jusqu'à entraînement total de tous les sels qui l'accompagnent et de toute trace de chlore sans se dissoudre sensiblement.

Voici, maintenant, comment nous isolons l'oxyde bleu, en tenant compte de ces deux observations. On additionne une solution concentrée de molybdate d'ammoniaque

(1) Cette action sera étudiée à propos des propriétés de l'oxyde bleu

d'acide chlorhydrique jusqu'à redissolution du précipité d'acide molybdique formé et en évitant d'en mettre en excès; une partie de cette solution est mise de côté; l'autre est réduite, à chaud, par de la fonte de molybdène pulvérisée; elle devient rouge et renferme du tétrachlorure hydraté. On précipite les deux liqueurs ainsi obtenues et parfaitement froides l'une par l'autre en mettant un excès de la solution rouge. Si le précipité ne se produit pas immédiatement, il se forme en diluant un peu. Le liquide qui surmonte le précipité doit être coloré en jaune rouge. Le précipité bleu est filtré, lavé à la trompe, avec de l'eau bouillie acidulée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau bouillie seule, en maintenant toujours le précipité recouvert de liquide; on fait en outre arriver, pendant tout le lavage, un courant d'acide carbonique, au moyen d'un entonnoir renversé, posé sur celui qui renferme le précipité. On poursuit le lavage jusqu'à disparition totale de l'acide chlorhydrique; du reste, si le lavage n'est pas tout à fait complet, l'oxyde séché ne retient pas de chlore; la dessiccation est effectuée dans le vide sur l'acide sulfurique, à froid, ou mieux dans un courant d'hydrogène sec au bain-marie. Nous donnons ici un certain nombre d'analyses effectuées sur des oxydes obtenus dans différentes préparations et renfermant des quantités d'eau très variables, suivant le mode de dessiccation employé :

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Molybdène dans l'oxyde supposé anhydre...... | 67,76 | 67,66 | 67,80 | 68,11 | 68,17 |
| | | | 67,98 | 67,62 | 67,87 |
| | | | | 67,33 | 67 60 |

Nous croyons que cette préparation donne l'oxyde bleu exempt d'acide molybdique. Il est en effet précipité en présence d'un excès de sel de bioxyde, lavé et séché à l'abri de l'air.

La composition de l'hydrate complètement desséché à froid, sur l'acide sulfurique dans le vide ou dans l'hydrogène sec au bain-marie, est

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100 dans l'oxyde hydraté....... | 59,15 | 58,90 | 58,92 | 58,99 | 58,80 |
| Eau.................... | 12,97 | 13,47 | 13,18 | 12,75 | 13,50 |

*Formule.* — Nous avons dit que l'oxyde bleu est un molybdate. Nous donnons ci-dessous les compositions calculées de plusieurs molybdates de bioxyde de molybdène anhydres :

| | | Molybdène pour 100. |
|---|---|---|
| Bioxyde .................. | $MoO^2$ | 75 |
| Molybdate neutre.......... | $MoO^2, 2MoO^3$ | 69,23 |
| | $MoO^2, 3MoO^3$ | 68,57 |
| Bimolybdate............... | $MoO^2, 4MoO^3$ | 68,18 |
| Molybdate ordinaire ....... | $3MoO^2, 14MoO^3$ | 68,00 |
| | $MoO^2, 5MoO^3$ | 67,92 |
| Anhydride molybdique..... | $MoO^3$ | 66,6 |

La formule $MoO^2, 2MoO^3$ du molybdate neutre fut adoptée par Mulhmann, celle du bimolybdate $MoO^2, 4MoO^3$ par Berzélius ; le molybdate ordinaire $3MoO^2, 14MoO^3$ correspond aux molybdates ordinaires alcalins $3K^2O, 7MoO^3$, $3Na^2O, 7MoO^3$, $3Am^2O, 7MoO^3$, etc., qui se forment si facilement.

Les nombres que nous avons trouvés sont tous voisins de 68 pour 100 de molybdène ; or, nous ne croyons pas que l'altérabilité de ce composé, qui n'est que lentement altérable, ou l'imperfection de nos analyses nous aient éloigné beaucoup de la composition véritable. Nous ne pouvons donc pas adopter la formule $MoO^2, 2MoO^3$, qui exige 69,23 de métal pour 100, et la formule du molybdate de molybdène ou oxyde bleu est donc $MoO^2, 4MoO^3$ ou $3MoO^2, 14MoO^3$ ou $MoO^2, 5MoO^3$ ; ces formules exigent

des quantités de molybdène pour 100 voisines de 68 : 68,18, 68,0 et 67,92. A défaut d'autres considérations, nous choisirons la formule la plus simple

$$MoO^2, 4MoO^3,$$

et nous sommes ainsi conduit à la conclusion de Berzélius qui faisait de l'oxyde bleu le bimolybdate de molybdène.

La quantité d'eau trouvée dans l'hydrate séché à basse température s'accorde bien avec la formule

$$MoO^2, 4MoO^3, 6H^2O,$$

qui exige :

| | |
|---|---|
| Molybdène pour 100 ............. | 59,11 |
| Eau.............................. | 13,30 |

*Propriétés physiques.* — Le molybdate de bioxyde de molybdène, lorsqu'il est obtenu par précipitation et séché à froid, est une poudre bleu foncé, non hygroscopique, de densité 3,6 prise dans la benzine à 18°.

Lorsqu'il est obtenu par évaporation de sa solution dans l'eau, il se présente en petits fragments très brillants, vitreux, presque noirs, présentant des facettes irrégulières qui lui donnent un aspect cristallin; un examen un peu attentif montre que ces fragments n'ont aucune forme cristalline. L'électrolyse de l'acide molybdique ne nous a pas donné l'oxyde bleu sous des aspects différents de ceux que nous venons d'indiquer. Lorsqu'il a été précipité très lentement, il a également un aspect cristallin, mais sans aucune forme définie au microscope.

L'oxyde bleu est un colloïde.

Il est extrêmement soluble dans l'eau. Il ne se dissout que très lentement à la température ordinaire lorsqu'il a été préparé à froid; mais, dans tous les cas, à 50°, sa dissolution se fait rapidement.

Sa solution, évaporée lentement, devient sirupeuse, de

plus en plus épaisse, et se dessèche sans qu'il se soit déposé de solide avant la dessiccation complète. Certains sels, sans altérer l'oxyde bleu, ont une influence sur sa solubilité. C'est ainsi qu'on sait depuis longtemps qu'il est très peu soluble dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, de chlorure de sodium, de calcium; l'iodure de potassium, l'azotate de potassium, ont la même action. Un certain nombre de sels, à saturation, n'ont aucune action sur une solution d'oxyde bleu; tels sont le sulfate de soude et le sulfate de magnésie. L'action des sels qui détruisent l'oxyde sera décrite aux propriétés chimiques.

Le molybdate d'oxyde de molybdène est soluble dans l'alcool à 95°, insoluble dans l'éther et un mélange de 3 volumes d'éther pour 1 volume d'alcool, insoluble aussi dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'essence de térébenthine.

*Action de la chaleur.* — Lorsqu'on chauffe l'hydrate d'oxyde bleu, il perd une partie de son eau, un peu audessus de 100°, mais on peut ensuite le porter dans le vide jusqu'à 350° sans constater d'autre départ d'eau. Audessus de cette température, et au-dessous du rouge naissant, il se dégage de nouveau de l'eau, et l'oxyde blanchit en partie.

Après déshydratation totale, il reste un mélange visiblement non homogène de bioxyde brun et de trioxyde blanc. Nous pensions que le composé s'oxydait aux dépens des dernières molécules d'eau, et qu'il se produisait un dégagement d'hydrogène au moment de l'hydratation, mais l'expérience faite avec une trompe à mercure n'a donné qu'un dégagement gazeux négligeable. Pour éviter l'oxydation par de très petites quantités d'air, pendant la déshydratation, nous avons fait l'essai suivant : Un poids d'oxyde supérieur à $1^{gr}$ est placé dans un tube de Bohême

dont une moitié est occupée par de la ponce phosphorique. Ce tube est vidé à la trompe à mercure, puis scellé. On chauffe alors peu à peu la portion qui renferme l'oxyde. Vers 400° ou 500°, on le voit blanchir par places, tandis que d'autres prennent la couleur brune du bioxyde; en chauffant très longtemps, on n'arrive pas à transformer la totalité de l'oxyde en anhydride molybdique blanc. Dans l'acide carbonique, on observe le même phénomène. Nous pensons que l'hydrogène formé en un point par action de l'oxyde sur son eau d'hydratation est brûlé en d'autres points par l'anhydride molybdique, qui est ainsi ramené à l'état de bioxyde brun.

Mais la conclusion importante pour nous est que, dans la déshydratation par la chaleur de l'oxyde bleu hydraté, *il ne se forme pas d'oxyde anhydre correspondant.*

*Propriétés chimiques. Action de l'hydrogène.* — Chauffé dans l'hydrogène sec, à sa température de déshydratation totale, l'oxyde bleu est entièrement transformé en bioxyde brun anhydre qui se réduit ensuite lui-même à l'état de métal.

*Action des halogènes.* — Dans le chlore sec, l'oxyde bleu hydraté perd tout d'abord de l'eau, puis, avant le rouge, il se forme un oxychlorure blanc très volatil, qui paraît être le composé $MoO^2Cl^2$; il reste de l'anhydride molybdique blanc; l'oxyde bleu a donc été dédoublé en trioxyde et bioxyde qui s'est combiné au chlore.

On sait que le chlore décolore rapidement la solution bleue, le brome et l'iode produisent le même résultat à froid.

*Action de l'oxygène et des oxydants.* — Suivant Berzélius, l'oxyde bleu ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; Muthmann observa que la solution s'oxyde lentement dans ces conditions. Nous avons fait les remarques suivantes sur ce sujet :

Chauffé dans l'oxygène sec avant le rouge, le molybdate bleu se transforme totalement en trioxyde blanc sans incandescence. A l'air, à chaud, il se conduit de même.

A froid, l'oxyde bleu solide absorbe l'oxygène lentement. Des analyses successives, faites à plusieurs jours d'intervalle, montrent que la quantité de métal pour 100 d'oxyde diminue peu à peu. En voici un exemple :

Un oxyde ayant la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Molybdène pour 100 dans l'oxyde supposé anhydre ..... | 68,11 |
| » » » hydraté.............. | 58,80 |
| Eau.............................................. | 13,50 |

est analysé de nouveau après vingt-quatre heures de séjour dans un excès d'air, il renferme :

| | |
|---|---|
| Molybdène pour 100 dans l'oxyde supposé anhydre ..... | 67,33 |
| » » » hydraté.............. | 58,45 |
| Eau.............................................. | 13,20 |

La solution elle-même s'oxyde lentement, ainsi qu'on peut le constater en faisant des titrages successifs au permanganate. Un oxyde préparé par évaporation de sa solution au bain-marie, au contact de l'air, est toujours un peu oxydé : un échantillon obtenu dans ces conditions renfermait 67,36, 67,13 de métal pour 100 dans l'oxyde supposé anhydre, au lieu de 68,18.

Enfin, si l'on met un excès d'oxyde dans un tube de verre fermé avec une très petite quantité d'air et qu'on soude à ce tube un autre tube de petit diamètre et de $80^{cm}$ de long environ et plongeant dans du mercure à sa partie inférieure, on voit peu à peu le mercure monter dans le tube vertical, ce qui indique une absorption. En quelques jours, la dépression est de $9^{cm}$ à $10^{cm}$ de mercure.

Nous ferons cependant remarquer que l'oxydation de

l'oxyde bleu est très lente et que nous n'avons jamais observé l'oxydation complète d'un échantillon conservé au contact de l'air; une solution bleue peu concentrée n'est pas décolorée après plusieurs heures lorsqu'on la fait traverser par un rapide courant d'air.

*Action des composés hydrogénés des métalloïdes.* — Le gaz chlorhydrique sec dédouble le molybdate bleu avant le rouge, mais à l'inverse de ce qui se passe avec le chlore, c'est le bioxyde brun qui reste et le trioxyde qui est volatilisé sous la forme du composé volatil blanc $MoO^3, 2HCl$.

La vapeur d'eau surchauffée donne au rouge de l'anhydride molybdique qui se volatilise facilement dans le courant de vapeur.

Dans le gaz ammoniac à chaud, il y a départ d'eau et formation d'un mélange de bioxyde et de trioxyde, comme dans un gaz inerte. A température élevée, l'ammoniac est décomposé par la chaleur et son hydrogène réduit les oxydes du molybdène et peut les amener à l'état métallique.

*Action de l'acide carbonique.* — L'acide carbonique se comporte comme un gaz inerte : à chaud, l'oxyde bleu s'y transforme en un mélange de bioxyde et de trioxyde.

*Action des alcalis.* — Cette action est connue; ils dédoublent ce sel en bioxyde hydraté rouge et molybdate alcalin soluble; la soude, la potasse, l'ammoniaque, la baryte produisent cette réaction. Dans le cas de la baryte, le molybdate formé est précipité en même temps que le bioxyde.

*Action des acides.* — L'action des acides n'a pas été comprise jusqu'ici. La plupart des auteurs ne l'ont pas examinée; Muthmann pensait que les acides se combinent à l'oxyde bleu.

Tous les acides ne se comportent pas de la même façon; les uns n'ont aucune action, c'est le cas de l'acide

acétique même concentré et à chaud; les autres ont une action variable avec la concentration et que nous allons indiquer en prenant l'acide chlorhydrique comme exemple.

Lorsqu'on additionne une solution de molybdate bleu d'acide chlorhydrique, on constate tout d'abord une diminution de sa solubilité; nous avons parlé de cette action au sujet de la préparation. A la température ordinaire, une solution assez concentrée d'oxyde bleu est en partie précipitée lorsqu'elle renferme environ 40gr de gaz HCl par litre; lorsqu'elle renferme environ 200gr de gaz HCl par litre, la précipitation est complète. Au-dessus de cette concentration, qui correspond à $HCl + 7H^2O$ environ, la liqueur devient jaune, puis verte. Nous devons maintenant expliquer ces faits.

L'action de l'acide chlorhydrique étendu qui diminue la solubilité du molybdate de bioxyde de molybdène est une action physique; mais, à mesure que l'acidité augmente, ce molybdate est décomposé par l'acide chlorhydrique; il se forme du tétrachlorure hydraté qui est jaune rouge en solution et de l'acide molybdique qui reste dissous. La coloration jaune indique donc le commencement de la réaction. De plus, comme tous les sels de bioxyde, le tétrachlorure, qui donne une solution jaune rouge dans l'eau, est vert en solution très acide, ce qui explique la coloration verte dont nous avons parlé.

La réaction peut être représentée par l'équation

$$\underbrace{MoO^2, 4MoO^3}_{\text{Oxyde bleu.}} + 4HCl = \underbrace{MoO^2, 4HCl}_{\text{Tétrachlorure.}} + 4MoO^3.$$

L'acide molybdique reste dissous dans l'excès d'acide chlorhydrique.

Lorsque après avoir fait réagir l'acide chlorhydrique con-

centré sur l'oxyde bleu on dilue la solution verte obtenue, cette solution devient rouge, puis jaune clair, et, au bout de quelque temps, commence à se colorer en bleu, et cette coloration augmente peu à peu.

L'action oxydante de l'air ne paraît pas intervenir dans ce phénomène; en effet, si, après avoir décomposé l'oxyde bleu par l'acide chlorhydrique, on dilue la solution verte formée avec de l'eau bouillie, cette liqueur diluée conservée à l'abri de l'air se colore en bleu foncé en quelques minutes, aussi vite que si elle avait été au contact de l'air: cette formation d'oxyde bleu n'est donc autre chose que le renversement de la réaction écrite plus haut qui devient ainsi

$$4MoO^3 + \underbrace{MoO^2, 4HCl}_{\text{Tétrachlorure.}} = \underbrace{MoO^2, 4MoO^3}_{\text{Oxyde bleu.}} + 4HCl.$$

Il faut admettre que l'acide chlorhydrique déplace l'acide molybdique de sa combinaison avec le bioxyde en solution très chlorhydrique, et que, au contraire, l'acide molybdique déplace l'acide chlorhydrique en solution diluée.

Ce renversement de la réaction tient vraisemblablement à l'existence d'hydrates différents du composé $MoO^2, 4HCl$ et aussi à l'existence de plusieurs hydrates de l'acide chlorhydrique, tous ces hydrates étant partiellement dissociés en solution.

Le partage de la base (bioxyde de molybdène) entre les deux acides chlorhydrique et molybdique est réglé par la formation d'équilibres entre les hydrates des deux sels qui peuvent prendre naissance : chlorure de molybdène et molybdate de molybdène, et les hydrates des acides chlorhydrique et molybdique libres; en outre, les deux acides molybdique et chlorhydrique sont susceptibles de former une combinaison, la chloridrine de Debray $MoO^3, 2HCl$,

et cette chloridrine existe plus ou moins dissociée dans l'eau. On comprend que l'étude de tels équilibres est des plus complexes, surtout si nous ajoutons que la plupart des composés en présence sont altérables et se transforment facilement les uns dans les autres (transformation du bioxyde en trioxyde et de chacun de ces oxydes en oxyde bleu).

Mais si les conditions des différents équilibres sont actuellement à peu près impossibles à déterminer dans le cas général, on peut préciser les conditions dans lesquelles le déplacement d'un des acides devient total. C'est ainsi que l'on peut obtenir le déplacement total de l'acide chlorhydrique par l'acide molybdique en évaporant plusieurs fois à sec, au contact de l'air, du tétrachlorure de molybdène; le tétrachlorure en s'oxydant donne naissance à de l'acide molybdique. Cet acide molybdique agit sur le tétrachlorure restant, et à cause de la tension de vapeur de l'acide chlorhydrique libre et hydraté, celui-ci se volatilise peu à peu, et l'acide molybdique se combine en même temps au bioxyde pour donner l'oxyde bleu; finalement on obtient de l'oxyde bleu complètement exempt d'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique donne des résultats tout à fait analogues à ceux que nous avons indiqués au sujet de l'acide chlorhydrique. L'oxyde bleu est complètement insoluble dans un acide renfermant environ 340$^{gr}$ de $SO^4H^2$ par litre. Pour 560$^{gr}$ par litre, la liqueur devient jaune; enfin, avec 850$^{gr}$ par litre, elle devient verte. L'oxyde bleu est donc détruit en partie par un acide sulfurique suffisamment concentré; il se forme du sulfate de bioxyde et l'acide molybdique devient libre. Il y a, en somme, partage du bioxyde entre les acides molybdique et sulfurique, le déplacement d'un de ces acides par l'autre pouvant d'ailleurs être total dans certaines conditions.

L'acide azotique agit d'abord comme les autres acides en précipitant l'oxyde bleu, puis, rapidement, il l'oxyde totalement en le transformant en acide molybdique.

L'action des acides sur l'oxyde bleu, que nous venons de développer, explique les différences dans les résultats obtenus lorsqu'on réduit l'acide molybdique en solution chlorhydrique.

Si, en effet, la réduction s'effectue en liqueur assez peu acide pour que le composé bleu puisse exister, le bioxyde formé par réduction se combine à l'acide molybdique non réduit, et la liqueur se colore en bleu; cette réaction s'observe en prenant comme réducteur, soit le molybdène, soit le zinc, soit le courant électrique.

Si, au contraire, l'acide chlorhydrique est en quantité relativement trop considérable pour que le molybdate de bioxyde puisse exister, le bioxyde formé par réduction se combine, non plus à l'acide molybdique, mais à l'acide chlorhydrique pour former le tétrachlorure hydraté, vert ou rouge suivant son état d'hydratation ; les mêmes réducteurs, agissant sur des solutions plus ou moins acides, donnent ainsi naissance à des colorations variables.

Nous avons insisté sur ces phénomènes un peu complexes, pour bien préciser les conditions de formation et de destruction de l'oxyde bleu du molybdène; ces considérations recevront une nouvelle application dans l'étude de l'action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène.

*Action des sels.* — En dehors des réactions d'oxydation, l'action d'un sel sur le molybdate de bioxyde donne généralement lieu à une double décomposition ; il se forme un molybdate et un sel de bioxyde. Nous donnons ici les réactions observées par l'addition de différents sels à une solution de molybdate de molybdène, sans pouvoir préciser la

nature des composés qui prennent naissance, les sels de molybdène étant mal connus :

Le carbonate de soude décolore immédiatement la solution bleue, il se forme une coloration jaune.

Le carbonate d'ammoniaque agit de même, mais donne à chaud un précipité jaune.

Le phosphate de soude décolore la solution.

L'acétate de soude produit une coloration jaune, puis un précipité à l'ébullition.

L'oxalate d'ammoniaque donne une coloration jaune.

L'acétate de plomb produit à froid un précipité d'oxyde bleu qui blanchit lentement.

Le chromate de potassium, le permanganate, le chlorate de potassium décolorent la solution bleue, par oxydation; l'azotate de plomb de même, à chaud.

Le sulfocyanure de potassium précipite l'oxyde bleu à froid, à chaud il le détruit en donnant une liqueur brune.

L'hyposulfite de soude n'agit pas à froid, à chaud il produit lentement une coloration jaune, puis un précipité.

Le borax décolore la solution et donne un précipité jaune.

Le sulfhydrate d'ammoniaque produit à froid une coloration rouge foncé et un précipité gélatineux soluble dans un excès.

*En résumé,* le molybdate bleu de bioxyde de molybdène peut être obtenu pur, à l'état solide, grâce à sa faible solubilité dans l'acide chlorhydrique dilué et à la lenteur de sa dissolution dans l'eau lorsqu'il a été précipité dans des liqueurs froides.

Sa composition, d'après de nombreuses analyses, correspond à celle qu'indique la formule

$$MoO^2, 4MoO^3 + nH^2O.$$

L'hydrate obtenu à froid a pour formule

$$MoO^2, 4MoO^3, 6H^2O.$$

Par l'action de la chaleur sur l'oxyde bleu hydraté, on n'obtient pas d'oxyde anhydre correspondant.

Enfin l'étude détaillée de ses propriétés, en particulier les réactions intéressantes qu'il donne avec les acides, en font un véritable sel, un molybdate.

Nous exposerons, à la suite de nos recherches sur l'oxyde bleu, celles que nous avons effectuées dans le but de déterminer l'action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène, parce que cette action intéressante, qui présente plusieurs phases, conduit finalement, lorsqu'elle est combinée à l'action de l'air, à la formation de molybdate d'oxyde de molybdène.

### ACTION DE L'EAU SUR LE PENTACHLORURE DE MOLYBDÈNE.

Nous rappellerons d'abord quelques propriétés de la solution obtenue en dissolvant le bioxyde de molybdène dans l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire de la solution de *tétrachlorure* hydraté.

Cette solution est rouge si elle est concentrée, jaune si elle est étendue; lorsqu'elle est très acide elle est verte; l'addition de chlorure de calcium à une solution rouge la transforme en solution verte; d'autre part, une solution verte, étendue jusqu'à ce qu'elle soit redevenue rouge, redevient verte à chaud, puis rouge à froid.

Toutes ces variations de couleur nous font penser que le tétrachlorure de molybdène existe sous deux états d'hydratation différents : un hydrate donne une solution rouge, l'autre une solution verte. Ces hydrates n'ont pas été isolés.

Enfin, lorsqu'on étend d'eau une solution de tétrachlorure de molybdène, elle absorbe l'oxygène de l'air et devient bleue.

Voici maintenant ce qui a été observé dans l'action de l'eau sur le *pentachlorure* de molybdène $MoCl^5$, préparé par la combinaison directe du chlore avec le molybdène.

Berzélius ([1]) montre que, lorsqu'on laisse tomber dans l'eau un peu de ce *chlorure anhydre,* il se produit un grand dégagement de chaleur, une sorte de bouillonnement sans qu'il y ait pourtant de dégagement gazeux; la dissolution est accompagnée d'un sifflement. La liqueur obtenue est rouge et, par dilution et oxydation à l'air, devient bleue. Berzélius attribuait au chlorure anhydre la composition $MoCl^4$; c'était pour lui le chlorure anhydre correspondant à celui qui se fait par dissolution du bioxyde dans l'acide chlorhydrique. Blomstrand ([2]) confirma cette composition. Mais, plus tard, Debray ([3]), analysant de nouveau le perchlorure anhydre de molybdène, montra que sa composition est non pas $MoCl^4$, mais bien $MoCl^5$; la densité de vapeur venait confirmer cette formule; enfin Liechti et Kempe ([4]), en 1873, firent de nouveau l'analyse de ce composé, qui est bien le pentachlorure. Liechti et Kempe observèrent, en outre, que la solution du pentachlorure dans l'acide chlorhydrique est verte.

On sait, d'autre part, que la solution dans l'eau du pentachlorure donne, par les alcalis, un précipité de bioxyde et qu'il reste dans la liqueur de l'acide molybdique.

Nous avons complété ces remarques par les suivantes : Lorsque du pentachlorure pur préparé par l'action du

---

([1]) *Pogg. Ann.*, t. VI, p. 341; 1826.

([2]) *Journ. für prakt. Ch.*, t. LXXVII, p. 88; 1859, et t. LXXI, p. 449; 1857.

([3]) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 722; 1866.

([4]) *Liebig's Ann.*, t. CLXIX, p. 344; 1873.

chlore sur la fonte de molybdène est projeté dans l'eau, il se produit des fumées acides; la solution est devenue très acide; ainsi, elle donne une vive effervescence par le marbre et, lorsqu'on l'additionne peu à peu d'alcali, elle ne donne pas tout d'abord de précipité, parce qu'elle renferme un acide libre; c'est seulement lorsque celui-ci est saturé qu'il se forme un précipité de bioxyde hydraté. La solution ne renferme pas de chlore libre, car elle ne colore pas le sulfure de carbone après addition d'iodure de potassium.

La solution brune dans l'eau devient verte par addition de chlorure de calcium, ou par élévation de température.

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que *le pentachlorure traité par l'eau* donne une solution qui a toutes les propriétés du *tétrachlorure* hydraté. *La solution renferme du tétrachlorure* hydraté.

Le pentachlorure, en se dissolvant dans l'eau, devrait donner du chlore libre, s'il se transforme en tétrachlorure, mais le chlore libre ayant la propriété de transformer le tétrachlorure en acide molybdique, une partie du tétrachlorure formé est donc oxydé et, en définitive, on a un mélange dissous de tétrachlorure hydraté, d'acide chlorhydrique et d'acide molybdique libres.

L'équation la plus simple pouvant alors représenter l'action de l'eau sur le pentachlorure est la suivante :

$$(1) \qquad 2\,MoCl^5 + 3\,H^2O = MoCl^4 + MoO^3 + 6\,HCl.$$

Cette équation est difficile à vérifier; nous avons dit que, lorsqu'on précipite la solution par un alcali, il se forme du bioxyde hydraté, et qu'il reste de l'acide molybdique sous forme de molybdate, mais cette réaction ne prouve pas que l'acide molybdique soit libre, car si le pentachlorure se dissolvait dans l'eau sans altération, sa

solution pourrait être considérée comme renfermant un oxyde de composition $Mo^2O^5$ susceptible d'être dédoublé par les alcalis en $MoO^2 + MoO^3$.

Nous avons pensé que seul le titrage des acides libres pouvait nous donner une vérification de l'équation proposée.

A la solution récente de pentachlorure, on ajoute peu à peu une solution titrée de potasse. Cette potasse sature d'abord l'acide chlorhydrique et l'acide molybdique libres, puis agit sur le tétrachlorure suivant l'équation

$$(2) \qquad MCl^4 + 4KOH = MoO^2 + 4KCl + 2H^2O.$$

L'apparition du précipité de bioxyde hydraté indique la fin de la saturation des acides. Il y a une certaine incertitude dans l'observation du commencement de la précipitation, aussi ne donnons-nous les chiffres suivants que comme une vérification imparfaite.

$0^{gr},100$ de $MoCl^5$ dissous dans l'eau donnent une solution acide qui exige d'après l'équation (1) $9^{cc},5$ de la liqueur alcaline employée, pour produire un commencement de précipitation.

Trouvé : $8^{cc},3$; $8^{cc},0$; $9^{cc},3$.

Le poids de pentachlorure était calculé d'après le dosage de molybdène total.

L'action de l'eau sur le pentachlorure ne paraît pas limitée, elle est complète immédiatement, et, même avec de l'eau saturée de gaz chlorhydrique, elle se produit, puisqu'on observe dans ce cas un dégagement de gaz chlorhydrique et la formation de tétrachlorure dissous, vert, à cause de l'excès d'acide.

Ainsi donc, l'action de l'eau sur le *pentachlorure* de molybdène donne naissance à un mélange dissous de *té-*

*trachlorure*, d'*acide molybdique* et d'*acide chlorhydrique*.

Nous donnerons maintenant l'étude de l'altération que subit cette solution du pentachlorure dans l'eau lorsqu'elle est diluée.

Tout d'abord, nous avons remarqué que la solution ne devient bleue qu'au contact de l'air, une solution faite avec de l'eau bouillie et conservée à l'abri de l'air ne devient jamais bleue; elle bleuit, au contraire, dès qu'elle peut prendre de l'oxygène à l'air. Des titrages au permanganate montrent que le rapport de l'oxygène au métal augmente dans une solution qui bleuit : une liqueur diluée obtenue par l'action de l'eau sur le pentachlorure donne :

| | | Calculé pour $Mo^2O^5$. |
|---|---|---|
| Molybdène.......... | 70,05 | 70,58 |
| Oxygène........... | 29,94 | 29,41 |

La même solution devenue bleue au contact de l'air donne :

| | | Calculé pour $MoO^2, 4MoO^3$. |
|---|---|---|
| Molybdène.......... | 67,74 | 68,18 |
| Oxygène........... | 32,26 | 31,81 |

Il y a donc eu oxydation.

Nous pouvons démontrer que la solution définitivement oxydée n'est autre chose qu'une solution d'oxyde bleu pur.

Si l'on évapore une solution obtenue par l'action du pentachlorure sur l'eau, devenue bleue par dilution et oxydation à l'air, on obtient un résidu bleu tout à fait analogue au molybdate de bioxyde, mais il renferme encore du chlore; si on le redissout dans l'eau il donne une solution bleu foncé qui, évaporée de nouveau au bain-marie,

renferme encore un peu de chlore ; après plusieurs dissolutions et évaporations successives, on arrive à un corps bleu qui ne renferme pas trace de chlore et dont l'analyse donne des résultats voisins de ceux qu'exige la formule $MoO^2, 4MoO^3$ :

| | 1. | 2. | Calculé. |
|---|---|---|---|
| Molybdène dans l'oxyde supposé anhydre. | 67,52 | 67,35 | 68,18 |
| » » | 67,63 | » | » |

Ces nombres sont trop faibles parce que l'oxyde bleu est lui-même lentement oxydable.

Si maintenant nous nous reportons à ce que nous avons dit en étudiant l'action des acides sur l'oxyde bleu, nous pourrons expliquer le mécanisme de l'altération d'une solution obtenue par l'action du pentachlorure sur l'eau.

Nous avons dit que cette solution, au moment où elle vient d'être faite, renfermait une molécule d'acide molybdique pour une molécule de bioxyde sous forme de tétrachlorure ; elle ne peut donc donner naissance à de l'oxyde bleu, qui renferme quatre molécules d'acide molybdique pour une de bioxyde, qu'en s'oxydant. Par oxydation, une partie du bioxyde qu'elle renferme se transforme en acide molybdique, et si l'on étend d'eau la liqueur, cet acide molybdique déplace l'acide chlorhydrique, ainsi que nous l'avons montré, lorsque l'acidité est devenue assez faible pour permettre l'existence du molybdate bleu.

Par plusieurs évaporations, la totalité de l'acide chlorhydrique devenu libre disparaît. Une solution concentrée ne devient jamais bleue, parce qu'elle est trop acide.

La transformation de la solution rouge en solution bleue se fait donc en deux phases : 1° oxydation d'une partie du bioxyde qu'elle renferme ; 2° déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide molybdique formé.

*En résumé*, en étudiant l'*action de l'eau* sur le *penta-*

*chlorure* de molybdène, nous avons été conduit à conclure que *ce chlorure ne peut pas exister en solution;* il est détruit et *transformé* en *tétrachlorure, acide molybdique* et *acide chlorhydrique*. Nous avons représenté cette action par une équation qui, bien qu'imparfaitement vérifiée, est cependant très probable.

Enfin, nous avons montré que la liqueur obtenue par l'action de l'eau sur le pentachlorure de molybdène se transforme, par *oxydation* à l'air, en *oxyde bleu,* et cette réaction serait une préparation de l'oxyde bleu, si ce composé n'était pas lui-même lentement oxydable.

---

## CHAPITRE V.

### SUR LE SESQUIOXYDE DE MOLYBDÈNE.

La composition du sesquioxyde a été établie plutôt par le titrage au permanganate des solutions de ses sels que par analyse directe. C'est qu'en effet l'oxyde lui-même est très difficile à isoler : il constitue, lorsqu'on le prépare par précipitation d'un de ses sels par l'ammoniaque, un précipité extrêmement gélatineux, dont les lavages sont très longs et qui s'oxyde avec une grande rapidité en se transformant en bioxyde hydraté rouge. Quelques essais que nous avons effectués nous ont montré qu'il était très difficile d'arriver à un hydrate pur et non oxydé. De plus, cet hydrate chauffé dans l'hydrogène ou dans l'acide carbonique perd de l'eau en s'oxydant et se transforme en bioxyde anhydre, ainsi que le montre une analyse de Blomstrand (¹); la quantité de molybdène pour 100 trouvée est trop faible pour qu'on puisse admettre que l'on obtient le

---

(¹) *Journ. für prakt. Ch.*, t. LXXI, p. 456; 1857.

sesquioxyde anhydre par déshydratation de son hydrate.

Trouvé (¹) : 76,7; calculé pour $Mo^2O^3$ : 80.

Nous-même en déshydratant progressivement à l'abri de l'air jusqu'au rouge un hydrate de sesquioxyde, nous avons obtenu un oxyde anhydre renfermant seulement 73,5 pour 100 de métal au lieu de 80. Nous croyons donc que le sesquioxyde anhydre ne peut pas être préparé par l'action de la chaleur sur son hydrate, parce qu'il s'oxyde pendant cette déshydratation. Nous avons montré ailleurs que, par voie sèche, en réduisant le bioxyde par l'hydrogène, on n'obtient que du molybdène métallique, et pas de sesquioxyde. On peut donc dire qu'aucun oxyde *anhydre* de composition $Mo^2O^3$ n'a été isolé.

Nous avons donné au commencement de la première Partie de ce Mémoire le tableau des oxydes de molybdène résultant des travaux antérieurs aux nôtres (p. 500). Nous donnons ici le tableau modifié d'après nos recherches.

On voit qu'il se trouve simplifié, en ce qui concerne les oxydes anhydres particulièrement.

*Oxydes hydratés.*

| | |
|---|---|
| Acide permolybdique ... | $Mo^2O^7, 5H^2O$ |
| Acide molybdique ...... | $MoO^3, nH^2O$ |
| Oxyde bleu ............ | $MoO^2, 4MoO^3, 6H^2O$ |
| Bioxyde................ | $MoO^2, 2H^2O$ |
| Sesquioxyde............ | $Mo^2O^3, 3H^2O$ |

*Oxydes anhydres.*

| | |
|---|---|
| Anhydride molybdique.. | $MoO^3$ |
| Bioxyde ............... | $MoO^2$ |

(¹) Résultat calculé d'après le détail des analyses de Blomstrand, en prenant Mo = 96.

# DEUXIÈME PARTIE.

## SULFURES DE MOLYBDÈNE.

*Généralités.* — Les combinaisons du soufre et du molybdène connues jusqu'ici sont au nombre de trois : le tétrasulfure $MoS^4$, le trisulfure $MoS^3$, enfin, le bisulfure $MoS^2$.

Le *tétrasulfure* a été étudié en dernier lieu par G. Krüss [1], sa composition paraît bien établie. Le *trisulfure* s'obtient aisément par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur un molybdate, puis précipitation par l'acide chlorhydrique. Le *bisulfure* se forme, en particulier, par l'action de la chaleur sur le trisulfure; il existe dans la nature et constitue la molybdénite. Nos recherches ont porté particulièrement sur le bisulfure de synthèse et le bisulfure naturel et nous ont permis d'isoler un quatrième sulfure, le sesquisulfure de molybdène cristallisé.

---

## CHAPITRE I.

### BISULFURE DE MOLYBDÈNE.

Dans le but d'obtenir des quantités assez considérables de bisulfure de molybdène, nous avons examiné les modes de formation de ce composé, afin d'en tirer une méthode de préparation rapide et simple de sulfure pur.

La formation du bisulfure à partir du trisulfure, par perte de soufre sous l'influence de la chaleur, ne convient

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCXXV, p. 40; 1884.

pas, car le trisulfure est un précipité difficile à laver et à sécher.

Scheele a obtenu le bisulfure par l'action du soufre ou de l'hydrogène sulfuré sur l'acide molybdique; mais l'acide molybdique pur, exempt de bioxyde, est long à préparer, et, d'autre part, d'après Svanberg et Struve (1), il est difficile d'obtenir une transformation complète de l'acide molybdique en bisulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux.

Dans leur méthode d'extraction de l'acide molybdique de la molybdénite, Svanberg et Struve obtiennent du bisulfure impur par l'action, au four à vent, du soufre sur le molybdate de potasse impur. Ils purifient le sulfure par l'eau chaude, le carbonate de potasse et l'acide chlorhydrique.

En 1889, de Schulten (2) a obtenu de petites quantités de bisulfure en cristaux microscopiques en fondant du carbonate de soude avec du soufre, et ajoutant ensuite peu à peu de l'anhydride molybdique.

Enfin, en 1895, A. Arctowsky (3) a montré qu'il se forme du bisulfure par l'action de l'hydrogène sulfuré gazeux sur le perchlorure en vapeur. Nous avons constaté que le sulfure ainsi produit renferme une petite quantité de chlore, même après avoir été porté au rouge dans le courant d'hydrogène sulfuré.

*Préparation.* — Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêté aux deux préparations suivantes qui donnent l'une le bisulfure cristallisé, l'autre le bisulfure amorphe.

---

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XLIV, p. 257; 1848.

(2) *Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. XII, p. 545; 1889.

(3) *Zeit. anorg. Ch.*, t. VIII, p. 213.

*Bisulfure cristallisé.* — On fait un mélange de 150gr de carbonate de potasse, 310gr de soufre et 200gr de bioxyde de molybdène obtenu par calcination du molybdate d'ammoniaque pur.

Ce mélange est chauffé en creuset au four à gaz Perrot et maintenu une demi-heure à la température maxima que peut produire ce four. Après refroidissement, le culot formé de polysulfure de potassium, de sulfomolybdate de potassium et de bisulfure est repris par l'eau qui laisse le bisulfure cristallisé. Le poids obtenu est de 80gr.

Si l'on substitue au bioxyde de molybdène le molybdate d'ammoniaque, en faisant un mélange de 150gr de carbonate de potassium, 280gr de soufre et 200gr de molybdate d'ammoniaque, le rendement est moins élevé, mais le sulfure est très bien cristallisé; nous avons ainsi obtenu des paillettes de couleur gris bleu, de forme hexagonale, de plusieurs millimètres, rappelant la molybdénite naturelle. L'analyse de ce bisulfure donne :

| | I. | II. | Calculé pour $MoS^2$. |
|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100..... | 59,96 | 59,85 | 60,00 |
| Soufre » ..... | 40,19 | » | 40,00 |

Cette préparation donne donc du bisulfure cristallisé, mais elle n'est pas avantageuse, parce qu'une partie du molybdène passe à l'état de sulfomolybdate alcalin.

*Bisulfure amorphe.* — Pour obtenir facilement le bisulfure amorphe pur, nous opérons de la façon suivante : 50gr de molybdate d'ammoniaque cristallisé, pulvérisé finement, sont mélangés avec 100gr de soufre, le mélange est tassé dans un creuset n° 9 placé avec son couvercle dans un creuset n° 14. L'intervalle entre les deux creusets

est rempli de noir de fumée. On chauffe le tout pendant une heure au four Perrot.

Le sulfure ainsi produit renferme encore une très petite quantité d'oxygène, ainsi que le montre son analyse :

| | I. | Calculé pour $MoS^2$. |
|---|---|---|
| Molybdène pour 100... | 60,21 | 60,00 |
| Soufre » ... | 37,69 | 40,00 |

On le mélange de nouveau avec son poids de soufre, et on le chauffe une seconde fois dans les mêmes conditions. On obtient alors le bisulfure parfaitement pur. L'analyse donne :

| | I. | II. | Calculé. |
|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100..... | 59,70 | 60,01 | 60,00 |
| Soufre » ..... | 40,53 | » | 40,00 |

Dans cette préparation, la totalité du molybdène est transformée en sulfure gris bleu pulvérulent. Si l'on remplace le molybdate d'ammoniaque par le bioxyde de molybdène, on n'arrive pas à la sulfuration complète.

*Propriétés.* — Nous avons repris l'étude de quelques propriétés du bisulfure de molybdène.

La densité du bisulfure cristallisé a été trouvée égale à 4,80 à 14°. Les densités déterminées par divers auteurs pour la molybdénite naturelle varient entre 4,4 et 4,9. De Schulten a trouvé, pour la molybdénite qu'il a reproduite artificiellement, 5,06 à 15°. La densité du bisulfure amorphe est 4,88 à 14°.

L'action du chlore, du brome, de l'oxygène est connue depuis longtemps.

Le fluor attaque le bisulfure cristallisé et le bisulfure

amorphe, avec incandescence, le premier en chauffant un peu, le second à froid.

Nous avons cherché à sulfurer le bisulfure. Le soufre dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque ou le chlorure de soufre ne se combine pas au bisulfure de molybdène en tube scellé à 200°.

Le soufre fondu ou en vapeur ne transforme pas non plus le bisulfure en persulfure.

Nous avons chauffé sous pression des mélanges de bisulfure de molybdène et de soufre sec, ce dernier étant en excès; les deux substances étaient enfermées dans un tube de verre vert; ce tube placé dans un étui de fer, l'intervalle entre le tube et l'étui était rempli de sable; le tout chauffé sur une grille à gaz jusqu'au rouge, un peu au-dessous du ramollissement du verre. Pendant le refroidissement, on incline doucement le tube pour séparer l'excès de soufre du sulfure. Ce sulfure a l'aspect et les propriétés du bisulfure; nous concluons de cette expérience que le bisulfure chauffé dans la vapeur de soufre sous pression, au rouge, ne se transforme pas en trisulfure et nous ne connaissons aucun moyen de remonter du bisulfure au trisulfure (1).

Le phosphore est sans action sur le bisulfure de molybdène au point de ramollissement du verre. L'acide chlorhydrique sec n'agit pas au rouge.

Von den Pfordten (2) a montré que le bisulfure de molybdène, chauffé fortement dans un courant d'hydrogène sec, est complètement transformé en métal. Nous avons

---

(1) Sous pression, au rouge, le soufre agissant sur le trioxyde, le transforme en bisulfure et il ne se forme pas non plus de trisulfure dans cette réaction.

(2) *D. ch. G.*, t. XVII, p. 731; 1885.

cherché si, par l'action ménagée de l'hydrogène, il était possible d'obtenir un sous-sulfure avant d'arriver au métal. L'hydrogène commence à agir sur le bisulfure cristallisé un peu avant le rouge. La réduction est encore très lente un peu au-dessous du point de ramollissement du verre. En trente heures, $0^{gr},123$ de bisulfure ont perdu peu à peu, à cette température [1], 25,20 pour 100 du poids primitif. Or, le bisulfure, se transformant en sesquisulfure ou en protosulfure, doit perdre 10 pour 100 de son poids dans un cas, 20 pour 100 dans l'autre. Il semble donc que, à la plus basse température à laquelle la réduction par l'hydrogène commence à être sensible, cette action se poursuive peu à peu jusqu'au métal sans s'arrêter à un sous-sulfure. Nous reviendrons plus loin sur cette action de l'hydrogène.

Enfin, nous avons étudié l'action de la chaleur sur le bisulfure de molybdène, et cette action nous a donné des résultats intéressants; elle nous a conduit à isoler le sesquisulfure de molybdène et à la préparation du molybdène fondu à partir de la molybdénite.

Les expériences faites en vue d'étudier l'action de la chaleur sur le bisulfure de molybdène ont porté, soit sur le bisulfure cristallisé, soit sur le bisulfure amorphe. Les poids de matière employée ont varié de $30^{gr}$ à $60^{gr}$.

Au four à vent, alimenté par du charbon de cornue, le bisulfure de molybdène amorphe, fortement chauffé dans un creuset de porcelaine entouré d'une double brasque de charbon, devient brillant et cristallin, mais ne présente pas trace de fusion; de plus, le creuset de porcelaine est fortement attaqué et le sulfure se trouve mélangé d'une assez grande quantité d'impuretés.

---

(1) Il faut remarquer qu'il est difficile de maintenir très constante, pendant un grand nombre d'heures, une température très élevée sur une grille à gaz.

Pour effectuer aisément un grand nombre d'expériences, à des températures très élevées, nous avons employé le four électrique de M. Moissan.

La plupart de nos essais ont été faits à l'aide d'un four à tube de charbon chauffé par un arc de 900 ampères et 50 volts. Les temps de chauffe ont varié de deux à quatre minutes.

Pour quelques essais, afin d'éviter le contact du charbon, le sulfure était placé directement dans la cavité d'un petit four électrique chauffé de vingt à quarante minutes avec un arc de 45 ampères et 50 volts.

Lorsque le bisulfure de molybdène a été chauffé jusqu'à fusion, il a perdu une partie de son soufre et l'on obtient des masses à cassure gris métallique, ne rayant pas le verre et se polissant facilement à la lime, formées par l'enchevêtrement d'un grand nombre d'aiguilles cristallines. On trouve souvent, à l'intérieur, des cavités tapissées d'aiguilles facilement détachables.

La teneur en soufre de ces masses cristallines est très variable, comme le montrent les analyses suivantes :

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Soufre pour 100...... | 29,3 | 20,24 | 17,84 | 22,5 |

Ces variations tiennent à ce que le sous-sulfure formé est dissociable à une température peu supérieure à la température à laquelle il prend naissance par dissociation du bisulfure lui-même. Les masses fondues doivent être considérées comme formées par des aiguilles de sous-sulfure unies par du molybdène métallique. Nous exposons dans le chapitre suivant comment nous avons pu isoler ce sous-sulfure.

*En résumé,* les préparations que nous avons décrites permettent de préparer facilement le bisulfure de molyb-

dène amorphe ou cristallisé. *Ce bisulfure ne peut pas être transformé en trisulfure* par l'action de la vapeur de soufre, même sous pression. L'action d'*une température élevée lui fait perdre du soufre* et le transforme en sous-sulfure.

---

## CHAPITRE II.

### SESQUISULFURE DE MOLYBDÈNE CRISTALLISÉ.

*Préparation.* — Du bisulfure de molybdène cristallisé ou amorphe (1), aggloméré en petits cylindres, par compression, est chauffé de deux à quatre minutes dans un tube de charbon, au four électrique de M. Moissan, avec un arc de 900 ampères et 50 volts; on peut employer des arcs beaucoup plus faibles, mais alors, la durée de l'expérience doit être augmentée. Le culot fondu, cristallisé, renferme du sesquisulfure et toujours un peu de molybdène métallique. Pour isoler le sous-sulfure, il suffit de traiter le culot obtenu par l'eau régale étendue froide qui dissout le molybdène non combiné; les aiguilles devenues libres se détachent; on les lave et on les sèche à 110°.

Les aiguilles, qui ont souvent plusieurs millimètres de long, sont gris d'acier, un peu plus dures que la molybdénite. Leur densité à 15° est 5,9; elles sont constituées par un sesquisulfure de molybdène $Mo^2S^3$, comme le démontrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons provenant de préparations différentes :

| | I. | II. | III. | IV. | Calculé pour $Mo^2S^3$. |
|---|---|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100. | 66,85 | 66,33 | 66,58 | 66,44 | 66,66 |
| Soufre » . | 32,63 | » | 32,92 | » | 32,33 |

(1) Ce bisulfure était préparé par les méthodes que nous avons décrites au chapitre précédent.

*Propriétés.* — Le fluor attaque le sesquisulfure de molybdène légèrement chauffé avec incandescence. Le chlore le transforme, avant le rouge, en pentachlorure de molybdène et chlorure de soufre. Le brome l'attaque également, mais à température plus élevée.

L'iode ne donne aucune action au point de fusion du verre.

L'oxygène produit, au-dessous du rouge, une vive incandescence; la chaleur dégagée suffit pour faire fondre l'acide molybdique formé.

A l'air, le sesquisulfure, porté au rouge sur une lame de platine, se recouvre de bioxyde brun violet qui se transforme ensuite en acide molybdique volatil; finalement, il ne reste aucun résidu.

Les oxydants énergiques, tels que le chlorate de potasse, l'azotate de potasse, le bioxyde de plomb, réagissent sur le sesquisulfure avec un vif dégagement de chaleur et production de lumière.

Le soufre en vapeur, entraîné par un courant d'acide carbonique sur le sesquisulfure porté au rouge, le transforme en bisulfure gris bleu, sans changement de forme cristalline.

Une expérience quantitative nous a donné une augmentation de 10,88 pour 100 du poids du sulfure employé. Théoriquement, le sesquisulfure doit absorber 11,11 pour 100 de son poids de soufre pour se transformer en bisulfure. La transformation est donc totale. C'est la réaction inverse de celle qui a donné naissance au sesquisulfure par dissociation du bisulfure.

Le phosphore ne déplace pas le soufre du sesquisulfure au rouge.

L'eau agit seulement à l'état de vapeur surchauffée; au rouge, il y a formation lente d'hydrogène sulfuré.

L'acide chlorhydrique gazeux ou dissous ne produit

aucune attaque de ce sulfure. L'acide sulfurique n'a de même aucune action.

L'acide azotique concentré produit une vive attaque à chaud, avec formation d'acides molybdique et sulfurique. L'eau régale concentrée agit de même. L'eau régale diluée et l'acide azotique dilué n'ont pas d'action à froid. La potasse fondue l'attaque peu à peu.

Nous avons montré plus haut que, par réduction du bisulfure dans l'hydrogène, à la plus basse température possible, on n'obtient que du molybdène, la réduction ne s'arrêtant pas au sesquisulfure. En étudiant la réduction par l'hydrogène du sesquisulfure cristallisé, nous avons constaté qu'elle se produit dans les mêmes conditions que celle du bisulfure : deux nacelles ont été placées à côté l'une de l'autre dans un tube de porcelaine chauffé à la température maxima d'une grille à gaz et traversé par un courant rapide d'hydrogène sec ; après cinq heures l'une des nacelles, qui renfermait du bisulfure ($0^{gr},102$), avait perdu 15 pour 100 de son poids ; l'autre, renfermant du sesquisulfure ($0^{gr},102$), avait perdu 12 pour 100 de son poids. On voit que les deux sulfures sont réduits sensiblement avec la même rapidité, à une même température.

Il est donc impossible de préparer le sesquisulfure par réduction du bisulfure dans l'hydrogène.

Le sesquisulfure de molybdène, maintenu quelque temps à la haute température de l'arc électrique, se dissocie entièrement en donnant du molybdène métallique fondu.

Au contact du charbon, ce métal forme le carbure défini $Mo^2C$ décrit par M. Moissan [1]. De sorte que si le

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320.

bisulfure est maintenu assez longtemps à très haute température, il donne directement du molybdène carburé, sans que l'action s'arrête au sesquisulfure.

*En résumé :* Nous avons obtenu, par l'action d'une température très élevée sur le bisulfure de molybdène, un *sesquisulfure* cristallisé ; le nouveau sulfure peut, dans la vapeur de soufre, au rouge, redonner le bisulfure. On sait que le bisulfure peut être obtenu d'autre part en portant le trisulfure à une température inférieure au rouge, par perte de soufre.

Le sesquisulfure se dissocie lui-même à une température voisine de celle où il se forme et donne du molybdène métallique. *Il n'y a pas de sulfure de molybdène stable à très haute température.*

On voit donc que, si l'on part du trisulfure $MoS^3$, on peut obtenir, par des dissociations successives, à des températures de plus en plus hautes, d'abord le bisulfure, puis le sesquisulfure, enfin le métal désulfuré.

Le sesquisulfure correspond au sesquioxyde qui est la combinaison la moins oxygénée du molybdène.

---

## CHAPITRE III.

### MOLYBDÉNITE. PRÉPARATION DU MOLYBDÈNE FONDU.

Comme application de l'action de la chaleur sur les sulfures de molybdène, nous donnerons les résultats que nous avons obtenus avec le bisulfure naturel ou molybdénite. L'intérêt qui s'attache à la molybdénite vient de ce qu'elle constitue le minerai le plus abondant et le plus pur du molybdène.

Nos expériences ont porté sur un échantillon de molybdénite de Suède. Il se présente en morceaux foliacés à

aspect graphitique, de couleur gris bleu. Il renferme, outre le soufre et le molybdène, une petite quantité d'impuretés : fer, silicium, traces de manganèse et de sélénium. Le sélénium y a été découvert de la manière suivante : $20^{gr}$ de molybdénite sont grillés dans un tube traversé par un courant oxygéné; le soufre et le sélénium sont transformés en anhydrides sulfureux et sélénieux; dans les parties froides du tube, l'anhydride sélénieux est réduit par l'anhydride sulfureux, et il se fait un anneau rouge de sélénium. Si l'on fait passer les gaz dans l'eau, il se produit, en outre, un précipité rouge de sélénium. La composition de cette molybdénite est la suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Molybdène pour 100..... | 59,5 | 60,05 |
| Soufre................. | 39,07 | 38,80 |
| Fer.................... | 0,9 | 0,6 |
| Silicium............... | 0,4 | » |

*Action de la chaleur.* — Lorsqu'on chauffe la molybdénite dans un tube de charbon, au four électrique de M. Moissan, avec un arc de 350 ampères et 60 volts, il se produit déjà un dégagement de soufre, et les morceaux de molybdénite perdent leur brillant; quelques-uns présentent des traces de fusion ; avec un arc de 900 ampères et 50 volts, en deux minutes, il y a fusion de la molybdénite avec dégagement abondant de soufre ; les morceaux conservent grossièrement la forme qu'ils avaient avant la chauffe; ils ont une cassure cristalline et renferment des géodes garnies d'aiguilles de sesquisulfure. Dans les mêmes conditions, en chauffant trois minutes, le sesquisulfure lui-même est dissocié, et la décomposition est presque complète; le métal produit renferme encore du soufre. Enfin, en cinq minutes, le métal formé se sature de carbone qui chasse les dernières portions du soufre. La

fonte obtenue ne renferme plus ni soufre ni silicium ; la quantité relative de fer a un peu augmenté ainsi que le montrent les analyses suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100.... | 91,3 | 91,8 | » |
| Fer.................... | 2,1 | 2,1 | » |
| Carbone total.......... | 7,2 | 6,64 | » |
| Graphite............... | » | » | 1,09 |

*Il est donc facile d'obtenir par traitement direct de la molybdénite naturelle au four électrique un métal ne renfermant d'autre impureté qu'un peu de fer.* Ce fer, du reste, ne modifie pas beaucoup ses propriétés. M. Moissan [1] a en effet montré que le molybdène, comme le fer, peut se cémenter au contact du carbone, que la fonte de molybdène peut être affinée superficiellement par contact avec le bioxyde à une température inférieure à son point de fusion; enfin, le métal cémenté peut acquérir une grande dureté par la trempe.

La préparation du molybdène que nous donnons pourra donc être utilisée avec avantage le jour où le molybdène aura quelques applications.

---

## CHAPITRE IV.

### MÉTHODE D'ANALYSE DES SULFURES DE MOLYBDÈNE.

Pour doser le soufre et le molybdène dans les sulfures de molybdène, nous avons employé la méthode suivante qui donne des résultats satisfaisants :

Le sulfure est attaqué par l'acide azotique ou par fusion

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320; 1895.

avec l'azotate de potasse et le carbonate de soude. Dans les deux cas, le molybdène est transformé en acide molybdique et le soufre en acide sulfurique. L'acide azotique est détruit par des évaporations avec de l'acide chlorhydrique. On précipite ensuite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en solution chlorhydrique. L'acide molybdique reste en solution. On élimine ensuite l'excès de chlorure de baryum par le moins possible d'acide sulfurique, puis, après filtration, on additionne la liqueur d'acétate d'ammoniaque en excès et l'on précipite l'acide molybdique par l'acétate de plomb à chaud. L'acétate d'ammoniaque empêche toute précipitation de chlorure et de sulfate de plomb. L'acide sulfurique et l'acide molybdique sont ainsi pesés sous forme de sulfate de baryte et de molybdate de plomb.

Pour doser le molybdène seul dans un sulfure de molybdène, il suffit de l'oxyder par l'acide azotique, d'évaporer à sec la liqueur après que l'attaque est terminée et de calciner l'acide molybdique au-dessous du rouge pour chasser l'acide sulfurique. On pèse l'anhydride molybdique obtenu. Lorsque le sulfure est très facile à oxyder à l'air, on peut encore le transformer en anhydride molybdique par simple grillage à basse température. Le grillage se produit quelquefois avec incandescence, et, dans ce cas, il peut y avoir des pertes par volatilisation d'anhydride molybdique.

L'analyse de la molybdénite naturelle a été faite de la façon suivante :

On attaque la molybdénite par l'azotate de potassium fondu, en évitant d'élever la température, car la réaction devient facilement incandescente.

Après attaque, on dissout dans l'eau, on évapore à sec en présence d'acide chlorhydrique, on reprend par l'eau

acidulée, par l'acide chlorhydrique qui laisse très peu de silice (1).

Dans la liqueur, on précipite le fer par l'ammoniaque, puis le soufre par le chlorure de baryum.

Le molybdène est dosé, après attaque par l'azotate de potasse, par précipitation au moyen de l'azotate mercureux, ou plus simplement par l'acétate de plomb en présence d'acétate d'ammoniaque en excès.

On peut aussi griller la molybdénite dans un courant d'oxygène au rouge vif. L'acide molybdique se sublime dans le tube où s'effectue le grillage, et il reste un résidu de fer et de silice. On dissout l'acide molybdique dans l'ammoniaque. On évapore le molybdate d'ammoniaque à sec, et on le décompose par une légère calcination à une température inférieure au rouge. Le molybdène est ainsi dosé sous forme d'anhydride molybdique.

Les fontes de molybdène exemptes de soufre obtenues par la dissociation de la molybdénite ont été analysées en les brûlant après pulvérisation dans un courant d'oxygène. L'acide carbonique formé était absorbé dans des tubes à potasse pesés, ce qui donnait le carbone total.

L'acide molybdique sublimé était recueilli par l'ammoniaque et transformé en molybdate de plomb. Le fer restait sous forme d'oxyde dans la nacelle où se trouvait la fonte. Le graphite se dose en attaquant la fonte par l'acide azotique; il reste insoluble et on le pèse sur filtre taré.

---

(1) Cette silice peut retenir un peu d'acide molybdique, et son poids est un peu élevé.

# TROISIÈME PARTIE.

## IODURES DE MOLYBDÈNE ANHYDRES.

*Généralités.* — Berzélius (¹) remarqua la solubilité des oxydes hydratés de molybdène dans l'acide iodhydrique; il obtint ainsi des combinaisons en solution de l'acide iodhydrique avec le bioxyde et avec ce qu'il croyait être le protoxyde. Il attribua à ces deux iodures la composition $MoI^4$ et $MoI^2$ par analogie, sans analyses. Depuis cette époque, le protoxyde est devenu le sesquioxyde, la seconde formule est donc certainement inexacte. Aucun autre mémoire n'a été publié sur les iodures.

Nous avons tenté d'isoler par voie humide un iodure anhydre, en évaporant une solution rouge de bioxyde dans l'acide iodhydrique, mais tous nos essais nous ont conduit à des échantillons partiellement oxydés; l'iodure qui existe bien dans la solution agit sans doute sur l'eau à la fin de l'évaporation et se transforme en partie en oxyde.

Nous n'avons pas poursuivi nos expériences par voie humide. Par voie sèche nous avons isolé un iodure de composition $MoI^2$ et montré l'existence d'un periodure anhydre que nous n'avons pas pu obtenir à l'état de complète pureté.

---

## CHAPITRE I.

### BIIODURE DE MOLYBDÈNE.

L'union directe du molybdène et de l'iode n'est pas possible; le métal, porté dans une atmosphère d'iode à la

---

(¹) *Poggend. Ann.*, t. VI, p. 331 et 380; 1826.

température produite par un four chauffé au coke, n'est pas altéré.

L'action du gaz iodhydrique sec sur le pentachlorure de molybdène nous a donné un iodure anhydre, le biiodure.

*Préparation.* — On commence par préparer au four électrique, par la méthode de M. Moissan ([1]), une fonte de molybdène. Ce métal a l'avantage d'être tout à fait exempt d'oxygène, et l'on sait combien est longue et difficile la préparation de quantités un peu considérables de métal pur par réduction complète d'un oxyde dans l'hydrogène.

La fonte de molybdène pulvérisée est transformée en pentachlorure par l'action d'un courant de chlore sec et pur dans un tube de verre chauffé par une grille à gaz. Le chlorure noir se sublime dans la partie froide du tube; lorsque l'attaque du métal est terminée, on chasse le chlore du tube par l'acide carbonique, et l'on fait arriver un courant de gaz iodhydrique sec. Le pentachlorure est déjà attaqué superficiellement à froid, mais la réaction n'est complète qu'au-dessus du point d'ébullition du pentachlorure (270°). On chauffe donc peu à peu jusqu'au rouge sombre. Il se sublime une grande quantité d'iode. Il reste à la place du chlorure un corps infusible et non volatil.

Pour débarrasser ce composé d'une petite quantité d'iode qu'il renferme, on le lave avec du sulfure de carbone sec par décantation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coloration du dissolvant. Il faut ensuite maintenir le composé pendant quelques heures à 100°.

*Propriétés.* — L'iodure ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre brune présentant de nombreux points

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320; 1895.

brillants. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, inaltérable à l'air. Sa composition est $MoI^2$, sa densité 4,3.

L'iodure de molybdène $MoI^2$ peut être chauffé dans des tubes vides d'air au point de fusion du verre sans subir de décomposition. Lorsque le vide est incomplet, il se produit un léger sublimé d'iode dû à l'action d'un peu d'air.

L'iodure est, en effet, très oxydable à l'air à partir de 250°. Il se transforme, à cette température, en oxydes de molybdène et l'iode est volatilisé. L'oxydation se fait avec incandescence lorsque l'iodure est chauffé brusquement sur une lame de platine.

L'action de l'hydrogène qui donne du métal pulvérulent et de l'acide iodhydrique commence à 500°; elle est très rapide au rouge naissant.

Le chlore réagit au-dessous de 240° et transforme l'iodure en pentachlorure et chlorure d'iode. Le brome donne une réaction analogue.

Dans l'oxygène, il se produit une vive incandescence à 350°; l'iode se volatilise rapidement et l'acide molybdique est fondu, cristallisé et en partie volatilisé.

Le soufre transforme l'iodure en un composé qui, grillé à l'air, donne un dégagement de gaz sulfureux.

L'azote n'agit pas au rouge.

Les composés hydrogénés des métalloïdes donnent des décompositions intéressantes.

L'eau froide, laissée plusieurs jours en contact avec un peu d'iodure, donne un louche par l'azotate d'argent. L'eau à 100°, après quelques minutes de contact, précipite nettement par ce réactif.

Enfin, si l'on chauffe l'iodure $MoI^2$ dans la vapeur d'eau surchauffée, il se dégage beaucoup d'acide iodhydrique et de l'hydrogène; à haute température, il ne se forme donc pas l'oxyde correspondant à l'iodure $MoI^2$.

L'oxyde produit dans la vapeur d'eau, surchauffé, paraît, en effet, renfermer de l'oxyde bleu.

L'hydrogène sulfuré gazeux donne un sulfure. Les acides sulfurique, azotique attaquent le biiodure très lentement à froid; à chaud, ils produisent un départ d'iode et il reste un composé rouge qui, à plus haute température, se convertit en acide molybdique blanc.

La potasse en solution agit de même lentement à froid.

*Analyse.* — Pour faire l'analyse de cet iodure, on en brûle un poids connu dans un courant d'air. L'iode se dégage et est absorbé par une solution d'acide sulfureux d'où on le précipite à l'état d'iodure d'argent. L'acide molybdique produit dans l'oxydation du métal est recueilli au moyen de l'ammoniaque diluée puis précipité par l'acétate de plomb à l'ébullition en solution acétique.

Pour doser le molybdène seul, on peut encore attaquer l'iodure à basse température par l'azotate de potasse fondu. L'iode se dégage et le métal se transforme en molybdate.

Nous avons trouvé les nombres suivants :

| | | | | Calculé pour $MoI^2$. |
|---|---|---|---|---|
| Molybdène.... | 27,1 | 27,5 | | 27,4 |
| Iode.......... | 72,8 | 72,9 | 72,9 | 72,6 |

Cet iodure était exempt de chlore. Dans une analyse, l'iodure d'argent obtenu, pesant $0^{gr},0605$, transformé en chlorure, a donné $0^{gr},0371$. Le nombre calculé est $0^{gr},0369$; l'iodure d'argent ne contenait donc pas de chlorure.

En résumé : L'*iodure de molybdène* $MoI^2$ peut se préparer par l'action de l'*acide iodhydrique gazeux* sur le *chlorure de molybdène* $MoCl^5$. C'est un composé qui, par sa stabilité, rappelle le bichlorure jaune $MoCl^2$.

## CHAPITRE II.

### PERIODURE DE MOLYBDÈNE.

Pour préparer un iodure renfermant plus d'iode que le biiodure, nous avons cherché à employer la même action du gaz iodhydrique sec sur le pentachlorure, mais en opérant à basse température.

Dans un courant de gaz iodhydrique sec, le pentachlorure solide donne l'iodure $MoI^2$ même avant 250°; mais, si l'on reste au-dessous du point d'ébullition de ce pentachlorure, l'action n'est pas complète. Pour opérer à plus basse température, nous avons fait agir le gaz iodhydrique sec sur le pentachlorure dissous dans le sulfure de carbone. Le pentachlorure est peu soluble dans ce dissolvant; l'acide iodhydrique gazeux y est très soluble. L'action des deux composés dissous se fait avec effervescence; il se forme un précipité noir brillant déliquescent, soluble dans l'eau en rouge; il se dégage de l'acide chlorhydrique, mais l'analyse montre que le déplacement de cet acide est incomplet; il reste toujours beaucoup de chlore; de plus, il est très difficile d'éviter complètement l'action de l'humidité qui est absorbée énergiquement par le pentachlorure, par le gaz iodhydrique et même par le sulfure de carbone; le composé obtenu renfermait toujours de 15 à 20 pour 100 de chlore et 4 à 5 pour 100 d'oxygène.

Nous avons alors tenté de préparer un periodure de molybdène par l'action du gaz iodhydrique sec liquéfié sur du pentachlorure en tube scellé. Du pentachlorure était introduit dans un tube de cristal étroit et à parois très épaisses et rempli d'acide carbonique. On y faisait arriver du gaz iodhydrique séché et l'on refroidissait la partie inférieure avec un mélange d'acide carbonique solide et

d'acétone; après avoir liquéfié et même solidifié un certain volume de gaz, on fermait le tube à la lampe puis on le laissait lentement revenir à la température ordinaire, et on le portait ensuite pendant plusieurs heures au-dessous de 100°. Le tube était ensuite ouvert, après l'avoir refroidi énergiquement, et le composé solide obtenu, analysé après avoir été débarrassé de l'iode libre à 50° dans le vide.

Nous n'avons jamais pu empêcher toute altération du pentachlorure en l'introduisant dans le tube très étroit où se faisait la réaction.

D'autre part, à cause également du faible diamètre du tube, le pentachlorure se rassemble facilement en une masse qui n'est plus pénétrée par le gaz liquéfié; nous avons donc eu souvent une action incomplète et l'analyse indique toujours la présence d'un peu de chlore. Voici quelques résultats [1] :

| | | | | | | Calculé pour $MoI^4$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Molybdène pour 100.. | 14,63 | 16,28 | 15,6 | 14,21 | 14,02 | 15 |
| Iode » | | 80,95 | | 78,7 | 80,9 | 84 |
| Chlore » | | 2,34 | | 3,22 | 0,99 | |

Cet iodure est un corps noir cristallin peu soluble dans l'eau, altérable à l'air lentement, perdant déjà de l'iode vers 100° en donnant l'iodure $MoI^2$.

*En résumé*, en faisant réagir à basse température, et *sous pression* le *gaz iodhydrique sec liquéfié*, on obtient un *periodure de molybdène* anhydre qui paraît être le tétraiodure $MoI^4$. Il est à peu près impossible d'obtenir ce corps complètement exempt de chlore et d'oxygène.

---

[1] Analyses effectuées par la méthode décrite au sujet du biiodure.

## CONCLUSIONS.

Nous résumerons les résultats exposés dans ce mémoire de la façon suivante :

1. *Oxydes.* — Cherchant à introduire un peu de clarté et de simplicité dans la chimie des oxydes du molybdène, nous avons examiné ceux d'entre eux dont la composition paraissait incertaine.

Nous avons tout d'abord établi que, dans la réduction méthodique de l'anhydride molybdique par l'hydrogène, il ne se forme d'une part aucun oxyde intermédiaire entre les oxydes $MoO^3$ et $MoO^2$, d'autre part aucun composé de formule $Mo^2O^3$.

*Cette réduction ne donnant, en dehors de l'anhydride molybdique, qu'un seul oxyde anhydre, le bioxyde,* nous avons effectué l'oxydation inverse, du molybdène par la vapeur d'eau. Cette oxydation a donné naissance aux *mêmes oxydes anhydres. Des mélanges d'hydrogène* et de *vapeur d'eau,* agissant soit sur le métal soit sur ses oxydes, donnent lieu à des phénomènes soit d'oxydation, soit de réduction, soit d'*équilibre* que nous avons précisés.

Nous avons ensuite examiné les préparations indiquées pour obtenir des oxydes anhydres autres que $MoO^2$ et $MoO^3$.

1° Par voie sèche : l'*action de l'anhydride molybdique sur le molybdate d'ammoniaque,* qui, suivant Berlin, donne un oxyde $MoO^2, 2MoO^3$ et, suivant Muthmann, un oxyde $3MoO^2, 2MoO^3$ ne donne, d'après nos expériences, que du *bioxyde* $MoO^2$.

L'*électrolyse de l'anhydride molybdique* qui produi-

sait, suivant Buff, un oxyde $MoO^2, 2MoO^3$ ne nous a fourni également que du *bioxyde* $MoO^2$ cristallisé.

2° Par voie humide, l'étude détaillée de l'*oxyde bleu* nous a conduit à lui attribuer la formule

$$MoO^2, 4MoO^3, 6H^2O.$$

Elle nous a fait connaître un certain nombre de faits nouveaux intéressants relatifs à ce molybdate de molybdène, en particulier les réactions qu'il donne avec les acides. Les acides chlorhydrique ou sulfurique peuvent déplacer, en effet, l'acide molybdique du molybdate de bioxyde, et il se produit soit des partages du bioxyde entre les deux acides, soit des déplacements complets, dans des conditions que nous avons déterminées.

Nous avons, d'autre part, montré que la *déshydratation de l'oxyde bleu* ne donne naissance à *aucun oxyde anhydre nouveau*. L'étude de l'*action curieuse de l'eau sur le pentachlorure* a montré que cette action, qui se produit en plusieurs phases, tend vers la production finale de l'*oxyde bleu.*

La *déshydratation du sesquioxyde hydraté* donne non du sesquioxyde anhydre, mais du *bioxyde anhydre.*

Notre conclusion, relativement aux oxydes, est donc la suivante :

*Le molybdène possède deux oxydes à fonction acide, deux oxydes à fonction basique, un oxyde salin, ces cinq oxydes étant hydratés. Deux seulement de ces cinq oxydes peuvent être obtenus à l'état anhydre : le trioxyde et le bioxyde.* Ainsi se trouve simplifiée cette chimie des oxydes de molybdène qui présentait, au début de ce travail, une complexité anormale.

2. *Sulfures.* — Il n'y avait pas pour les sulfures la même incertitude que pour les oxydes. Ces sulfures étaient

au nombre de trois : le tétrasulfure $MoS^4$, le trisulfure $MoS^3$, le bisulfure $MoS^2$.

Nous avons donné deux préparations du *bisulfure* qui était jusqu'ici difficile à obtenir pur en notable quantité; l'une de ces préparations le donne sous forme *cristallisée,* l'autre le produit *amorphe.* L'action d'une température très élevée sur le bisulfure nous a permis de préparer un *nouveau sulfure cristallisé :* le *sesquisulfure* dont nous avons fait connaître les propriétés. Ce sesquisulfure perd lui-même du soufre pour se transformer en métal, lorsqu'il est soumis à la température de l'arc électrique dans un tube de charbon.

Comme application de cette réaction, nous avons indiqué une préparation, susceptible de devenir pratiquement intéressante, du *molybdène métallique fondu.* Elle consiste à soumettre à la température du four électrique de M. Moissan la molybdénite ou bisulfure naturel.

Très rapidement, ce minerai est *entièrement désulfuré* et donne un métal ne renfermant d'autre impureté qu'un peu de fer.

3. *Iodures.* — La voie humide ne nous ayant pas donné de combinaison d'iode et de molybdène bien définie, nous avons employé la voie sèche.

Un certain nombre d'essais nous permettent d'affirmer l'existence d'un periodure anhydre qui n'a pas pu être isolé parfaitement pur et qui est vraisemblablement le *tétraiodure.*

D'autre part, un *biiodure* bien défini a été obtenu par l'action de l'acide molybdique gazeux sur le pentachlorure de molybdène. Nous en avons donné la préparation et les propriétés.

Aucun iodure anhydre n'était connu jusqu'ici.

Tel est l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans nos recherches sur le molybdène.

Il reste encore beaucoup de points à étudier concernant les iodures, les sulfures et surtout les oxydes de ce métal; mais nous croyons avoir réussi à lever l'incertitude qui existait sur le nombre et la composition de ces importantes combinaisons, et c'était là le but que nous nous étions proposé.

# TABLE DES MATIÈRES,

## TOME XXIII (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-TROIS DE LA 7$^e$ SÉRIE.

29616 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

